N° D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES
## DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR**

par

**Patrick LAINÉ**

---

## POLYMERISATION DE L'ACRYLAMIDE PAR LES IONS CERIQUES ET LES SYSTEMES REDOX : POLYOSIDES - Ce (IV)

Soutenue le 16 Février 1974

---

| | | | |
|---|---|---|---|
| MM. | C. CAULLET, | Professeur | Président |
| | P. DUHAMEL, | Professeur | Examinateur |
| | E. MARECHAL, | Professeur | Rapporteur |

N° D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES
## DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

**Patrick LAINÉ**

---

## POLYMERISATION DE L'ACRYLAMIDE PAR LES IONS CERIQUES ET LES SYSTEMES REDOX : POLYOSIDES - Ce (IV)

Soutenue le 16 Février 1974

---

| | | |
|---|---|---|
| MM. C. CAULLET, | Professeur | Président |
| P. DUHAMEL, | Professeur | Examinateur |
| E. MARECHAL, | Professeur | Rapporteur |

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen de m'avoir permis de poursuivre ces recherches dans les laboratoires de son établissement.

Je remercie Monsieur le Professeur CAULLET qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à Monsieur le Professeur DUHAMEL pour s'être intéressé à cette étude en acceptant d'être membre de mon jury.

Que Monsieur le Professeur MARECHAL, qui a dirigé cette étude, trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance. La bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard, la grande sagesse de ses conseils, ont été des facteurs déterminants dans la réalisation de ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur COLLIGNON, Professeur à l'I.N.S.C.I.R., pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Je remercie Messieurs COGNARD, Directeur Général du Centre Technique du Papier à Grenoble, GUIROY, Chef du département Papier du C.T.P., qui m'ont aidé matériellement pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à témoigner ma vive reconnaissance à Monsieur QUERE, ancien ingénieur du C.T.P., pour l'aide très précieuse qu'il a bien voulu me donner ainsi que pour l'amitié dont il a fait preuve à mon égard.

Mes remerciements vont aussi à Madame HEBERT pour la présentation de ce travail et à tous mes camarades de laboratoire pour l'ambiance chaleureuse de travail qu'ils ont contribuée à créer.

# SOMMAIRE

pages

INTRODUCTION

I - GENERALITES SUR LE GREFFAGE DE LA CELLULOSE

1. CELLULOSE

1.1. Constitution et structure de la cellulose .................. 3

1.2. Propriétés chimiques de la cellulose ...................... 4

1.3. La pâte à papier .......................................... 5

2. REACTION DE GREFFAGE SUR LA CELLULOSE

2.1. Généralités sur les polymères greffés ..................... 8

2.2. Réaction sur les polysaccharides - Amorçage ............... 9

2.3. Greffage par les ions cériques ............................ 16

II - PLAN D'EXPERIENCE

1. DEFINITION DU PLAN D'EXPERIENCE ............................... 29

2. DEFINITION DES TERMES UTILISES ................................ 30

2.1. Facteur ................................................... 30

2.2. Niveaux d'un facteur ...................................... 30

2.3. Traitement ................................................ 30

2.4. Réponse ................................................... 31

2.5. Effet d'un facteur ........................................ 31

2.6. Effet principal et Interaction ............................ 31

3. LES AVANTAGES DU PLAN D'EXPERIENCE ............................ 31

3.1. Exemple d'une étude simple ................................ 32

pages

4. PLAN D'EXPERIENCE - LES FACTEURS ETANT A DEUX NIVEAUX SEULEMENT ..... 34

4.1. Introduction ..... 34
4.2. Notation ..... 34
4.3. Exemple d'un plan d'expérience $2^3$ ..... 35
4.4. Analyse d'un plan $2^4$ ..... 39
4.5. Plan d'expérience fractionnaire ..... 40

III - SYNTHESE DES MONOMERES

1. N-METHYLACRYLAMIDE

1.1. Préparation ..... 44
1.2. Spectre de résonance magnétique nucléaire ..... 44

2. N,N-DIMETHYLACRYLAMIDE

2.1. Préparation ..... 44
2.2. Spectre de résonance magnétique nucléaire ..... 45

3. N-ISOPROPYLACRYLAMIDE

3.1. Préparation ..... 45
3.2. Spectre de résonance magnétique nucléaire ..... 45

4. N-TERTIOBUTYLACRYLAMIDE

4.1. Préparation ..... 46
4.2. Spectre de résonance magnétique nucléaire ..... 46

5. CONCLUSIONS DE L'ETUDE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

6. ACRYLAMIDE ET POLYACRYLAMIDE

6.1. Propriétés physiques ..... 48
6.2. Propriétés chimiques ..... 48
6.3. Greffage de polyacrylamide sur le papier ..... 49

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0001

pages


IV - ETUDE DE L'HOPOLYMERISATION - NOTATIONS ........................ 51

1. HOMOPOLYMERISATION DE L'ACRYLAMIDE

1.1. Complexe $Ce^{4+}$ - Acrylamide ........................ 52

1.2. Homopolymérisation de l'acrylamide par les ions cériques en milieu aqueux ........................ 53

1.3. Plan d'expérience ........................ 54

1.4. Interprétation : rendement ........................ 55

1.5. Interprétation : viscosité ........................ 56

2. INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS

2.1. Influence de la concentration en amorceur ........................ 57

2.2. Influence de la concentration en monomère ........................ 58

2.3. Influence de l'acidité du milieu ........................ 59

2.4. Influence de la durée de polymérisation ........................ 61

3. HYPOTHESE SUR L'AMORCAGE DE LA REACTION D'HOMOPOLYMERISATION

3.1. Polymérisation du N-N diméthylacrylamide ........................ 64

3.2. Polymérisation du N-tertiobutylacrylamide ........................ 65

3.3. Choix du mécanisme

4. HOMOPOLYMERISATION EN PRESENCE DE SUCRES REDUCTEURS

4.1. Glucose ........................ 67

4.2. Saccharose ........................ 67

4.3. Plan d'expérience ........................ 68

5. ETUDE DES PRINCIPAUX FACTEURS

5.1 Influence de l'acidité du milieu ........................ 71

5.2. Influence de la durée de polymérisation ........................ 74

5.3. Influence de la concentration en monomère ........................ 75

6. POLYMERISATION DE L'ACRYLONITRILE PAR AMORCAGE PAR UN COMPLEXE GLUCOSE-Ce(IV)

pages

7. GREFFAGE DU SACCHAROSE

7.1. Vitesse de polymérisation ........................................ 80
7.2. Hypothèse de mécanisme ........................................ 81

V - GREFFAGE DE LA CELLULOSE

1. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PRODUITS CELLULOSIQUES GREFFES

1.1. Synthèse de pâte greffée ........................................ 83
1.2. Elimination de l'homopolymère formé ........................................ 83
1.3. Dosage d'azote ........................................ 84
1.4. Etude de la répartition en masse du polymère greffé .......... 84
1.5. Etude de la répartition des greffons en fonction de leurs masses molaires ........................................ 86
1.6. Analyse thermique différentielle ........................................ 88
1.7. Analyse thermogravimétrique ........................................ 88
1.8. Dilatométrie ........................................ 89

2. PREUVE DE GREFFAGE

2.1. Hydrolyse ménagée d'une pâte greffée ........................................ 89

3. ETUDE EXPERIMENTALE DES CONDITIONS DE GREFFAGE

3.1. Le solvant ........................................ 91
3.2. Homopolymérisation de l'acrylamide ........................................ 94
3.3. Plan d'expérience ........................................ 94
3.4. Etude des différents paramètres de la réaction de greffage ... 98
3.5. Etude de la diffusion du solvant lors du greffage ........... 108
3.6. Greffage de différents types de pâtes ........................................ 115

4. AMELIORATION DU RENDEMENT DU GREFFAGE

4.1. Utilisation d'un agent gonflant ........................................ 116
4.2. Principe de l'utilisation d'un agent gonflant ............... 116

pages

5. GREFFAGE DU POLY(TERTIOBUTYLACRYLAMIDE)

5.1. Greffage dans l'eau .......... 118
5.2. Greffage en milieu 80 % de t-butanol .......... 118
5.3. Interprétation .......... 118

ETUDE DE LA REPARTITION EN MASSE DES RAMIFICATIONS

6.1. Chromatographie sur gel perméable .......... 119
6.2. Analyse thermique différentielle .......... 128
6.3. Dilatométrie

7. GREFFAGE DE DIFFERENTS TYPES DE COMPOSES POLYHYDROXYLES

7.1. Dextran .......... 133
7.2. Amidon .......... 134
7.3. Viscose .......... 134

PARTIE EXPERIMENTALE

CONCLUSION .......... 142

ANNEXE .......... 144

BIBLIOGRAPHIE .......... 148

# INTRODUCTION

Les polymères naturels et, en particulier, la cellulose sont considérés comme des matériaux avantageux, tant du point de vue de leur obtention que de celui de leur coût.

Il est pratiquement impossible d'influer sur ces matériaux lors de leur biogénèse pour les doter de propriétés nouvelles contrairement aux polymères synthétiques, qui peuvent lors de leur synthèse, être produits sous des formes très variées.

Par ailleurs, depuis un certain nombre d'années, devant le développement considérable des fibres synthétiques, les producteurs de fibres cellulosiques (coton, viscose) ont essayé de conférer à ces matériaux certaines des caractéristiques des fibres synthétiques (infroissabilité entre autre) tout en conservant au maximum leurs caractéristiques intrinsèques : en particulier leur perméabilité aux gaz et vapeurs, en particulier à la vapeur d'eau.

Un tel objectif supposait à priori que l'on modifie le matériau cellulosique en conservant au maximum sa structure. Pour réaliser cet objectif le greffage constitue un procédé de choix car la plupart des méthodes auxquelles il à recours ne changent que relativement peu la nature chimique des chaînes polyhydroxyliques et ne concernent de toute façon que les zones amorphes. De plus, beaucoup des procédés de greffage qui ont été proposés pour la cellulose sont essentiellement des traitements de surface de la fibre et de toute façon peuvent être contrôlés avec suffisamment de précision pour ne conférer à la fibre cellulosique qu'un taux de greffage déterminé.

Alors qu'un grand nombre de recherches ont été faites dans le domaine du greffage de la cellulose, seul un petit nombre de chercheurs se sont occupés de greffage sur la fibre papetière ou sur le papier sous forme de feuilles.

En effet, lorsqu'il s'agit de traiter des celluloses papetières et qu'il est important de ne pas détruire la résistance mécanique des fibres elles-mêmes, les techniques connues sont difficilement applicables ou peu rentables.

Nous nous sommes intéressés pour notre part, au greffage de l'acrylamide sur la cellulose par la méthode dite "aux ions cériques", en milieu mélange de solvant, afin de conférer à cette technique le maximum d'efficacité et d'éviter au maximum une destruction du caractère des fibres et surtout de la rendre la plus rentable possible en vue d'une utilisation industrielle ultérieure.

# I - GENERALITES SUR LE GREFFAGE DE LA CELLULOSE

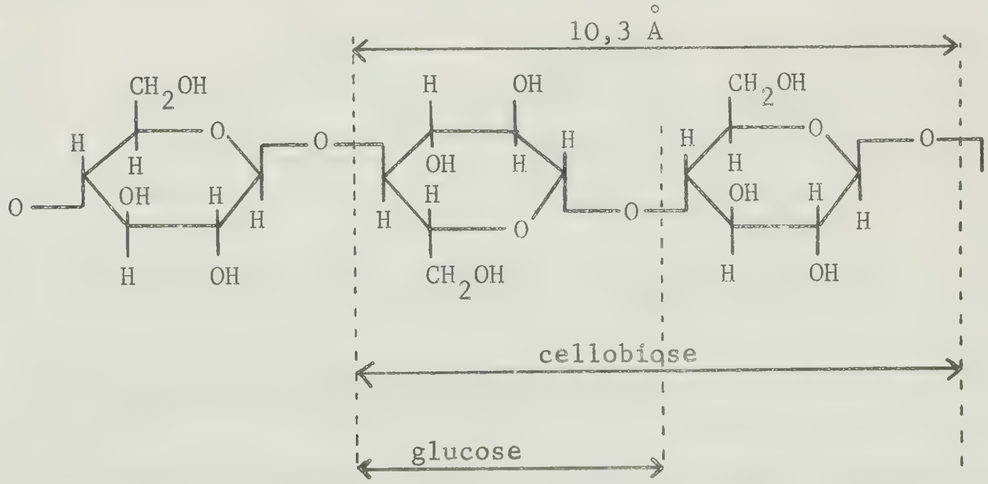
# 1 . C E L L U L O S E

## 1.1. Constitution et structure de la cellulose (60)

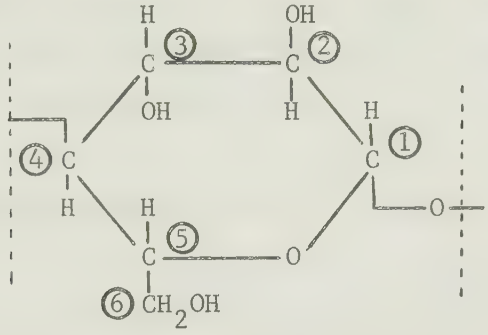
Le terme "cellulose" désigne un grand nombre de substances de caractères chimiques et physiques identiques, les différences de réactivité sont assez grandes entre les différents types de celluloses.

La cellulose est un polyholoside dont la composition centésimale s'accorde avec la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ ; son hydrolyse donne finalement du glucose $C_6H_{12}O_6$, ce qui conduit à penser que la cellulose est constituée de macromolécules formées de longues chaînes de groupes celloglucane $C_6H_{10}O_5$ motif monomère dérivant du glucose par perte d'une molécule d'eau ; plus précisément de motifs $\beta$ cellobiose. La constitution du cellobiose ayant été établie par l'école de Haworth, qui a démontré que ce biose correspond à une molécule formée par l'union 1-4', avec élimination d'une molécule d'eau, de deux molécules de $\beta$ glucopyranose, on est conduit à admettre que les chaînes cellulosiques correspondent à un enchaînement du même type par l'intermédiaire de liaisons $\beta$-holosidiques.

On peut représenter un fragment de macromolécule par le modèle suivant :

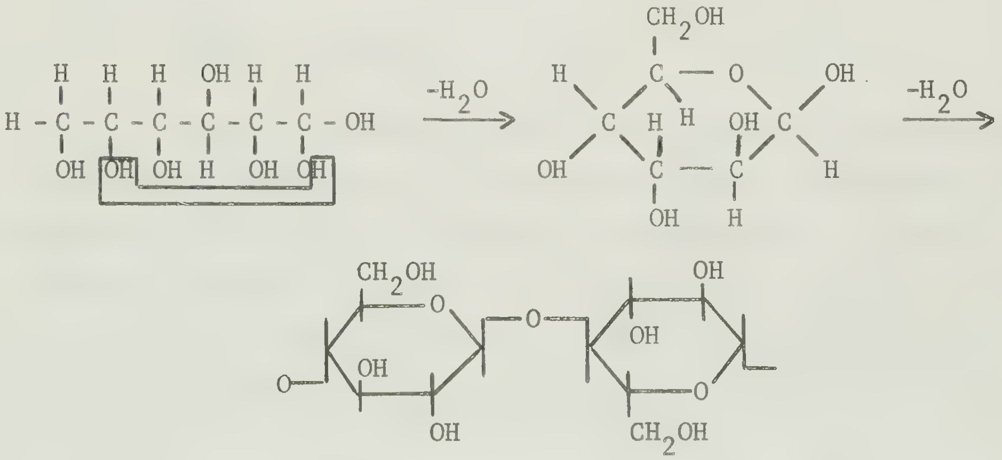


La numérotation des carbones d'un cycle glucose qui sera adoptée est la suivante :



Sur le plan de la réactivité chimique, la simple observation de ce motif permet la mise en évidence des groupes fonctionnels suivants :

- 2 fonctions alcool secondaire sur le carbone 2 et 3
- 1 fonction alcool primaire sur le carbone 6
- un carbone en position 5 très substitué
- une liaison glucosidique et un cycle oxylique résultant de la double déshydratation selon le mécanisme :



cette réaction conduisant au polymère avec enchaînement 1,4.

### 1.2. Propriétés chimiques de la cellulose

En dehors des propriétés classiques dues aux fonctions alcool (préparation d'esters, d'éther, de cellulosates) il faut souligner les propriétés suivantes :

### 1.2.1. Sensibilité à l'hydrolyse acide

Des coupures hydrolytiques des chaînes, provoquées par des acides dilués, conduisent à des produits dont le degré de polymérisation est variable avec le temps de réaction.

### 1.2.2. Action des oxydants

D'une action assez complexe, ils provoquent sur la cellulose la formation de fonctions acides, aldéhydiques ou cétoniques accompagnée d'une dégradation plus ou moins importante de la chaîne cellulosique.

### 1.2.3. Gonflement par des bases alcalines ou organiques

Les bases provoquent un gonflement de la cellulose parfois accompagné d'une fixation pouvant conduire à une modification des dimensions de la maille monoclinique (cellulose mercerisée).

## 1.3. La pâte à papier

Il est pratiquement impossible d'obtenir un polymère dont toutes les molécules répondent à la formule attribuée à la cellulose. Non seulement certains noyaux de chaînes cellulosiques sont altérés par oxydation ou hydrolyse, mais d'autres polyoses, en particulier les xyloses et les mannoses ne sont pas complètement éliminés pendant le traitement chimique du bois. Nous classons et décrivons ci-dessous les constituants essentiels des fibres végétales.

### 1.3.1. La cellulose

C'est le constituant principal de la fibre papetière, c'est un corps composé de macromolécules qui sont groupées par 200 ou 250 d'une manière à peu près parallèle en des sortes de faisceaux (les fibres miscellaires) qui, rassemblés en grand nombre, donnent naissance à des éléments plus volumineux, les fibrilles. Ce sont ces fibrilles qui, par association, constituent les fibres proprement dites.

### 1.3.2. Les hémicelluloses

Elles ont une structure analogue à celle de la cellulose, mais leurs chaînes sont plus courtes et souvent ramifiées. Elles sont probablement unies partiellement à la cellulose et partiellement à la lignine. Ces composés, très hydrophiles et très adhésifs, enrobent les filaments miscellaires, qu'elles unissent les uns aux autres au sein des fibrilles. Les hémicelluloses, contrairement à la cellulose, se laissent dissoudre dans la soude et d'autres réactifs. Ce composé reste présent en assez grande quantité (11 à 14 %) dans la pâte à papier sèche, et peut être un facteur influant dans les différences de réactivités des diverses celluloses (les hémicelluloses représentent 20 à 25 % des bois résineux, 25 à 30 % de l'alfa, 30 à 35 % des bois feuillus et de la paille).

### 1.3.3. La lignine

Sa composition exacte n'est pas encore connue avec certitude ; c'est un polymère naturel à faible degré de polymérisation. La lignine se laisse facilement dissoudre à chaud dans des solutions alcalines et réagit facilement avec l'acide sulfureux en donnant naissance à des dérivés lignosulfoniques solubles. Lors du traitement papetier, la plus grande partie de la lignine est éliminée ; il en reste cependant une petite quantité (2 % dans la pâte à papier).

Les nombreuses différences qui existent dans les pâtes à papier rendent relativement compliquées les comparaisons entre les réactivités de celles-ci dans des conditions différentes, car il est pratiquement impossible de ne faire varier qu'un facteur à la fois lorsque l'on passe d'une pâte à une autre, non seulement la composition de la pâte varie mais également la structure de ses fibres, leur longueur, ainsi que "l'histoire" de différents traitements qu'elle a subi lors de son élaboration.

Les principales caractéristiques de la pâte à papier peuvent être résumées dans le tableau 1.

Tableau 1

| Pâte | Hémicellulose | | | | Lignine | β cellulose |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | % par rapport à la pâte | rapport Mannose/Xylose | D.P. | quantité d'acide uronique | % de pâte | % relatif |
| Kraft | 14 | 0,75 | très élevé | faible | 1-2 | - |
| Sulfite | 11 | 1,25 | faible | élevée | 1-2 | élevé |

# 2. REACTION DE GREFFAGE SUR LA CELLULOSE

## 2.1. Généralités sur les polymères greffés

Les copolymères greffés peuvent être considérés comme appartenant à la famille des copolymères. De telles structures macromoléculaires peuvent en effet exister sous les différentes formes suivantes :

2.1.1. Les copolymères statistiques dans lesquels les motifs (A et B pour le cas des copolymères à deux constituants) sont répartis d'une façon aléatoire le long de la chaîne.

2.1.2. Les copolymères séquencés formés de plusieurs séquences régulières de type A et de type B alignées bout à bout

A —— AB —— BA —— AB —— B ---

2.1.3. Les copolymères greffés dans lesquels, sur un squelette linéaire (formé de molécules du type A) et appelé "tronc", sont accrochés de place en place des ramifications de type B appelées "greffons".

```
— A — A — A — A — A — A — A — A —
      |       |       |       |
      B       B       B       B
      |       |       |
      B       B       B
              |       |
              B       B
              |
              B
```

Dans ce dernier cas, il faut souligner les aspects suivants de la réaction :

+ On peut obtenir des structures allant d'une macromolécule contenant un grand nombre de chaînes courtes à une macromolécule contenant un petit nombre de chaînes longues, celles-ci ne différant que très peu par leurs caractères physicochimiques d'un copolymère séquencé.

+ Tous les types de monomères peuvent être, théoriquement, combinés à une macromolécule donnée et les techniques de greffage sont également très nombreuses.

+ L'avantage d'une telle structure est d'entraîner une additivité des caractéristiques propres de chaque constituant. Cette particularité, qui se retrouve avec les structures séquencées, présente un très gros avantage par rapport aux structures statistiques chez lesquelles on observe plutôt une sorte de dilution, d'appauvrissement, des caractéristiques de chacun des deux homopolymères correspondants. Cette particularité est essentielle dans le cas des matériaux cellulosiques greffés puisque, comme nous l'avons dit précédemment, on veut conférer au matériau cellulosique de nouvelles propriétés sans pour autant perdre celles qui lui sont propres.

Plutôt que d'établir une classification générale des différents types de réactions de greffage, nous avons jugé préférable de nous intéresser à la macromolécule faisant l'objet du greffage, en ayant constamment à l'esprit le but recherché, c'est-à-dire, l'acquisition de nouvelles propriétés ou le renforcement de propriétés déjà existantes.

Cette partie est une revue des différentes méthodes de greffage faite sans entrer dans le détail des propriétés obtenues. La méthode "aux ions cériques" est celle qui nous intéresse en premier lieu ; elle fait l'objet d'un chapitre indépendant qui fait suite aux généralités sur les différentes méthodes de greffage.

## 2.2. Réactions sur les polysaccharides - Amorçage

Dans cette étude, nous utiliserons la définition de ces polymères greffés utilisée par J.C. Arthur (1) qui considère comme greffés tous les produits résultant d'une combinaison d'un polysaccharide et d'un polymère et qu'il est difficile de séparer sans dégrader le polysaccharide (soit par hydrolyse acide ou par oxydation).

Les méthodes d'amorçage les plus couramment employées sont : les rayonnements énergétiques (2), l'irradiation ultra-violette, les systèmes redox (2) (3), la décomposition des peroxydes et les modifications chimiques (4) ; d'autres méthodes ont été utilisées telles que les méthodes électrochimiques, mécaniques, thermiques et par ultrasons.

### 2.2.1. Radiations ionisantes

L'action de ces radiations sur les polysaccharides a pour effet une dégradation oxydante, des réactions de dépolymérisation et de destruction. Par exemple, des produits gazeux hydrogénés, du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi qu'une vingtaine d'autres produits ont pu être isolés après irradiation de cellulose de coton. Les rayons $\gamma$ du $^{60}Co$, les électrons produits par les générateurs haute tension, ainsi que les rayons X, ont été utilisés comme sources de radiations ionisantes (5), (6), (7), (8), (9).

Certains chercheurs ont décrit les effets produits sur les polysaccharides par irradiation par les neutrons thermiques dans un réacteur nucléaire (6, 10).

Les mécanismes précis des dégradations observées sont très difficiles à trouver dans la littérature ; on peut toutefois affirmer que les irradiations créent sur les macromolécules des radicaux libres ou des hydroperoxydes ; ces espèces pouvant intervenir comme centres amorceurs de polymérisations radicalaires.

Afin de limiter au maximum les réactions de dégradation, il est nécessaire de gonfler les échantillons avant de les exposer aux radiations (11). Il faut pourtant noter qu'à notre connaissance aucune preuve de greffage n'a pu être donnée bien que le greffage soit très probable (ARTHUR).

En général trois méthodes sont utilisées :

1) l'échantillon de cellulose gonflée est directement irradié en présence du ou des monomères.

2) l'échantillon est d'abord irradié puis mis en contact avec le monomère.

3) l'échantillon est irradié dans l'air et le polymère peroxyde ainsi formé est utilisé comme initiateur de polymérisation.

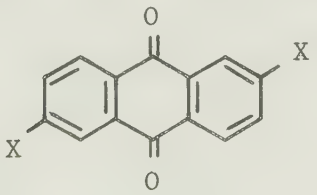
Cette méthode de greffage a le désavantage de provoquer, outre la dégradation de polysaccharide, des réactions d'homopolymérisation et de réticulation du monomère à greffer.

### 2.2.2. Greffage U.V.

Un rayonnement ultra-violet est capable de provoquer des polymérisations en présence de photosensibilisateurs tels que l'azo-bis(isobutyronitrile) ou le peroxyde de benzoyle (12), (13). La plupart des études intéressantes a été effectuée sur des colorants, en particulier ceux qui ont une activité photosensible c'est-à-dire, qui provoque l'apparition de radicaux libres dans la cellulose lorsque celle-ci est exposée à la lumière. Il est généralement admis que ces réactions sont du type radicalaire.

Geacintov (14) utilise le sel de sodium du diacide sulfonique 2,7 anthracène, en solution aqueuse. Le mécanisme proposé en est le suivant :

AQ =

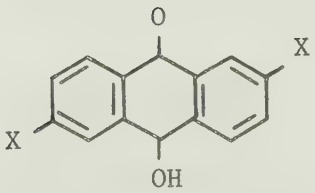



$X = SO_3Na$

RH = cellulose avec un hydrogène mobile. (en général sur un groupe hydroxyle)

$$AQ^{*} + RH \longrightarrow AQH^{\cdot} + R^{\cdot} \quad (1)$$

où $AQH^{\cdot}$ =



La nature du monomère est importante : l'acrylonitrile réagit rapidement alors que le styrène et l'acétate de vinyle donnent des réactions lentes. Il a été impossible de décrire la cinétique de la réaction d'une façon satisfaisante ; il est de plus, impossible d'éviter l'homopolymérisation du monomère.

### 2.2.3. Greffage par transfert

La cellulose, par l'intermédiaire des hydrogènes des fonctions alcool, peut donner lieu à des réactions de transfert, le polymère tronc (XH) devenant alors centre amorceur (15, 16).

$$R^{\bullet} + XH \longrightarrow RH + X^{\bullet}$$

L'amorçage se fait par des générateurs classiques de radicaux libres (azobisisobutyronitrile ou peroxyde de benzoyle), avec des accélérateurs de réactions de transfert qui sont le plus souvent dérivés organiques de soufre. CHAUDHURI et HERMANS (17) utilisent les produits de la réaction du sulfure d'éthylène sur la cellulose (18).

$$R-OH + \underset{\diagdown_{S}\diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow R-O-CH_2-CH_2-SH$$

Il est possible ainsi de greffer, en milieu benzénique, du styrène ou du méthacrylate de méthyle, avec un taux d'homopolymère qui est cependant très élevé.

### 2.2.4. Formation d'espèces génératrices de radicaux

a) L'ozonisation

L'action de l'ozone crée sur la cellulose des hydroperoxides ensuite utilisés de manière classique (22).

ozonisation directe de la cellulose

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{cell} - \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{O_3} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{cell} - \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{O} - \text{OH} \end{array}$$

l'initiation se fait thermiquement (80-100°C)

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{cell} - \text{C} - \text{O} - \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{cell} - \text{C} - \text{O}^{\cdot} + \text{HO}^{\cdot} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

Ces réactions conduisant à des dégradations oxydantes de la fibre, GLEASON et STANNETT (23) ont préféré utiliser l'éther benzylique de la cellulose qui forme plus facilement des hydroperoxydes avec l'ozone.

D'autres groupes très peroxydables ont été utilisés par KRÄSSIG (24) tel que l'isopropylbenzène (en formant l'éther sur la cellulose). On obtient finalement un reste peroxyde pour quatre unités glucose.

b) Les sels de diazonium

RICHARDS (25), ROGOVINE (26) et GOODMAN (27) appliquent la méthode consistant à préparer un dérivé aminé de la cellulose, puis à faire une diazotation fournissant un sel de diazonium que l'on décompose en présence d'un catalyseur et d'un monomère.

Dans cette méthode, la formation d'homopolymère est pratiquement nulle, la mise en oeuvre en est cependant assez longue et délicate.

### 2.2.5. Méthodes ioniques

Le greffage par voie ionique peut être effectué sur les polysaccharides à de basses températures avec formation d'une quantité très faible d'homopolymère. On utilise en général les alcoolates de métaux alcalins qu'il est possible de former sur la cellulose.

$$\text{cell} - OH + NaOH \xrightarrow{H_2O} \text{cell} - O^-, Na^+ + H_2O$$

Le composé obtenu peut initier une polymérisation anionique de façon classique

$$\text{cell} - O^-, Na^+ + CH_2 = CH - CN \longrightarrow \text{cell} - O - CH_2 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH^{\ominus}}}, Na^{\oplus}$$

puis après propagation, la réaction peut être terminée par addition d'eau.

2.2.6. Formation de radicaux par des systèmes Red/Ox

La réaction (1) entre le colorant et la cellulose (XH) est un exemple de réaction d'oxydo-réduction faisant intervenir des espèces radicalaires. Un grand nombre de ce type de réactions ont été utilisées pour greffer les polysaccharides.

2.2.6.1. Greffage par des persulfates

KOLTHOFF et MILLER (19) ont montré que les ions persulfates en solution aqueuse se décomposent par chauffage suivant deux mécanismes, dont l'un produit des radicaux libres :

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{h_1} 2\ SO_4^{-}\bullet$$

C'est une réaction de premier ordre. Les radicaux formés peuvent réagir avec l'eau pour produire des radicaux hydroxyles et finalement de l'oxygène :

$$SO_4^{-}\bullet + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + HO\bullet$$

$$2\ HO\bullet \longrightarrow H_2O + 1/2\ O_2$$

Une polymérisation peut être initiée soit par $SO_4^{-}\bullet$ ou OH . Dès 1903 MARIE et BUNEL (20) montrèrent que le méthanol accélère la décomposition du persulfate d'une façon considérable ; ceci fut confirmé par KOLTHOFF qui précisa que la réaction a lieu avec le radical $SO_4^{-}\bullet$ et le méthanol.

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2\ SO_4^{-}\bullet$$

$$SO_4^{-}\bullet + CH_3OH \longrightarrow HSO_4^{-} + .CH_2OH$$

L'effet d'accélération est dû à la réaction

$$.CH_2OH + S_2O_8^{2-} \longrightarrow HCHO + HSO_4^{-} + SO_4^{-}\bullet$$

Il est certain que lors de la réaction en présence de cellulose et d'un excès de monomère, il est peu probable que du greffage ait lieu car les radicaux $SO_4^{-}\bullet$ réagiront de préférence avec le monomère.

Si la cellulose est présente en excès, il est possible que l'on obtienne du greffage ; les résultats dépendent également de la nature du monomère.

Il semble que dans la plupart des cas, il y ait une formation relativement importante d'homopolymère.

2.2.6.2. Initiation pour des radicaux hydroxyles

On utilise la décomposition de l'eau oxygénée, les sels ferreux dont le schéma réactionnel a été établi par HABER et WEISS (21) :

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow HO\bullet + HO^{-} + Fe^{3+}$$

$$HO\bullet + Fe^{2+} \longrightarrow HO^{-} + Fe^{3+}$$

suivi d'une réaction en chaîne intervenant en présence d'un excès de $H_2O_2$

$$HO\bullet + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \bullet HO_2\bullet$$

$$\bullet HO_2\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO\bullet + H_2O + O_2$$

Il a été soutenu (22) que la réaction entre $H_2O_2$ et $Fe^{2+}$ en présence de cellulose et d'un monomère conduisait à un copolymère greffé par l'intermédiaire de la réaction suivante :

$$cell\ H + OH\bullet \longrightarrow cell\bullet + H_2O$$

A nouveau on peut mettre en évidence la compétition entre les réactivités des radicaux vis à vis de la cellulose et du monomère, ce qui conduit à une quantité importante d'homopolymère.

## 2.3. Greffage aux ions cériques

### 2.3.1. Généralités

Les ions cériques de valence IV sont en milieu aqueux des oxydants puissants qui ont fait l'objet de recherches très approfondies dans le domaine du greffage. La réduction de l'espèce $Ce^{4+}$ s'effectue suivant :

$$e^- + Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E_o = -1{,}61\ V \text{ (en milieu } HNO_3, N)$$

L'étude des composés du cérium en solution aqueuse n'est pas toujours simple. Ceci est dû au fait que les solutions aqueuses de sels cériques sont peu connues, à cause de la forte tendance des ions cériques à former des complexes avec les anions. En solution aqueuse, les solutions de sulfate de cérium donnent lieu à la formation des espèces suivantes (28), (29), (30) : $CeSO_4^{2+}$, $Ce(SO_4)_2$ et $Ce(SO_4)_3^{2-}$, et les constantes de stabilité de ces complexes ont été calculées.

D'après HARDWICK et ROBERTSON (28), l'ion cérique, même à des pH assez bas, est complexé par des ions hydroxyles.

$Ce(OH)^{3+}$ et $Ce(OH)_2^{2+}$

Une complication supplémentaire est apportée par l'existence de dimères, trimères, tétramères et autres polymères dont la formation dépend du pH. Certains auteurs pensent qu'une évolution lente des solutions de sels cériques est très probable (58).

MINO, KAIZERMANN et RASMUSSEN se sont aperçus en 1958 (33), (34) que les ions cériques formaient avec les alcools des complexes de coordination et que la dispropornation de ce complexe (qui avait déjà été étudiée pour les complexes periodates) donnait lieu à un radical suivant la réaction :

$$Ce^{IV} + RCH_2OH \longrightarrow \text{complexe} \longrightarrow Ce^{III} + R\dot{C}HOH \text{ (ou } R\dot{C}H_2O) + H^+$$

Cette réaction qui se produit de façon identique avec d'autres composés polyhydroxyles (polyalcool vinylique par exemple) permet ainsi le greffage d'un monomère tel que l'acrylonitrile.

(Il est entendu que la polymérisation de ces monomères a effectivement lieu en présence d'alcool mais avec des temps d'induction très longs ou avec une cinétique très lente).

### 2.3.2. Mécanisme de greffage

Le premier problème qui s'est posé était de savoir sur quel site apparaissait le radical initiateur du greffage, l'étude directe sur un polyalcool tel que la cellulose était trop complexe, les chercheurs ont tenté d'utiliser des molécules modèles se rapprochant le plus possible du motif anhydroglucose afin d'étudier les complexes formés par ces alcools et les ions cériques.

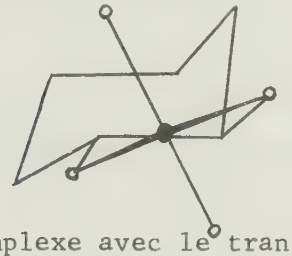
Afin d'éviter les formations de complexes entre le $Ce^{IV}$ et les anions présents dans l'eau, on a généralement opéré avec des perchlorates de $Ce^{IV}$ en milieu perchlorique.

Il a été possible de greffer, en milieu aqueux, un grand nombre d'alcools par de l'acrylamide (31) :

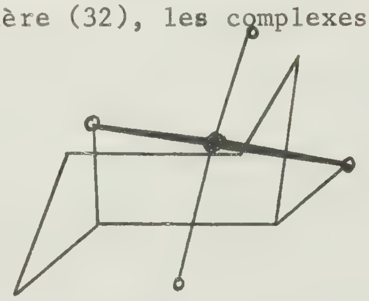
- éthanol
- isopropanol
- alcool tertiobutylique

- 2,3 butane diol
- butyraldéhyde
- transcyclohexanediol
- glucose
- saccharose.

Le glucose qui présente une fonction hémiacétal s'est avéré l'agent le plus réducteur ; le transcyclohexanediol, ainsi que l'isomère cis, ont fait l'objet d'une étude particulière (32), les complexes formés avec le $Ce^{IV}$ ont la structure suivante :



complexe avec le trans 1,2 cyclohexanediol



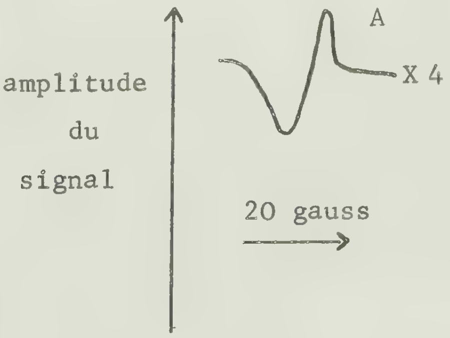
complexe avec le cis-cyclohexanediol

● $Ce^{4+}$

o Oxygène

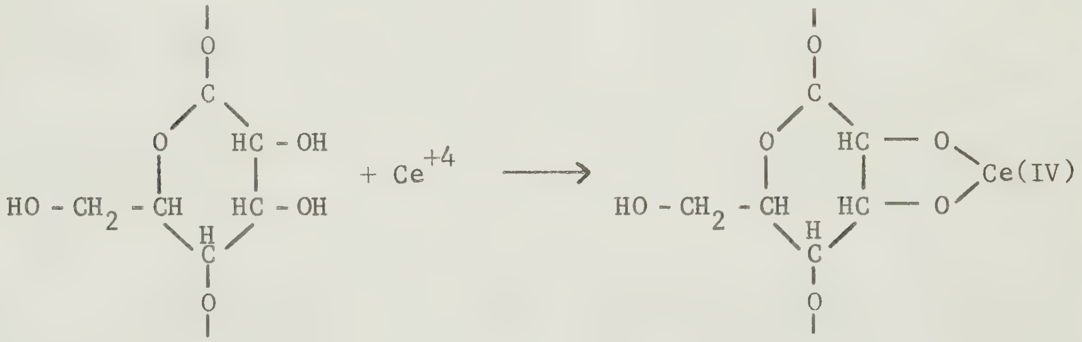
L'étude des réactivités des divers alcools laisse penser que l'oxydation de la cellulose a principalement lieu sur les carbones $C_2$ et $C_3$ du cycle anhydroglucose.

ARTHUR (1) montre par E.S.R. (résonance de spin électronique) que c'est bien avec le couple $C_2$-$C_3$ que la réaction a lieu; une cellulose I saturée par une solution de nitrate d'ammonium et de cérium dans $HNO_3$ et que l'on a laissé réagir pendant 20 s à 25°C avant de plonger l'ensemble dans l'azote liquide, présente le spectre E.S.R. suivant

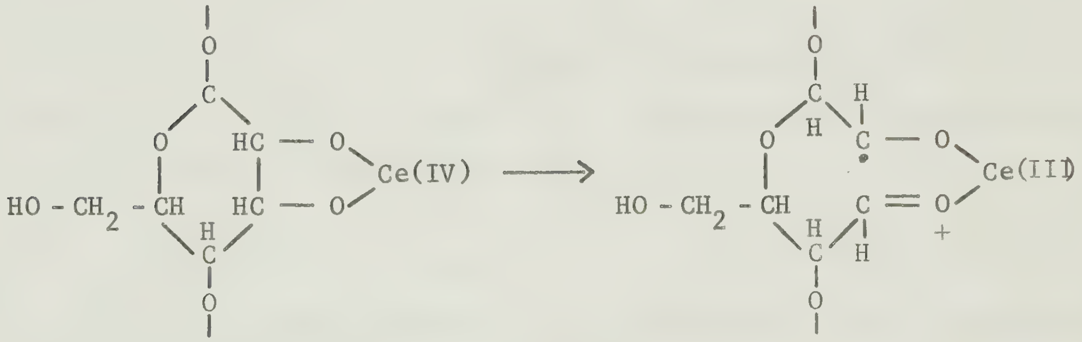


Ce spectre montre clairement l'existence de radicaux libres sur la macromolécule cellulosique. Il y a une diminution très rapide du nombre de radicaux formés (57). La présence d'oxygène augmente la durée de vie de ces radicaux.

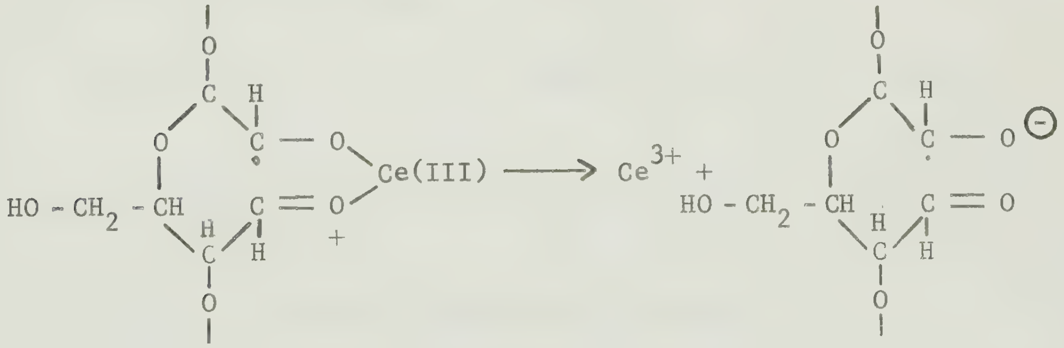
ARTHUR déduit de l'interprétation de ces spectres et des résultats des études chimiques que la réaction a lieu sur les carbones $C_2$ et $C_3$ de la façon suivante :



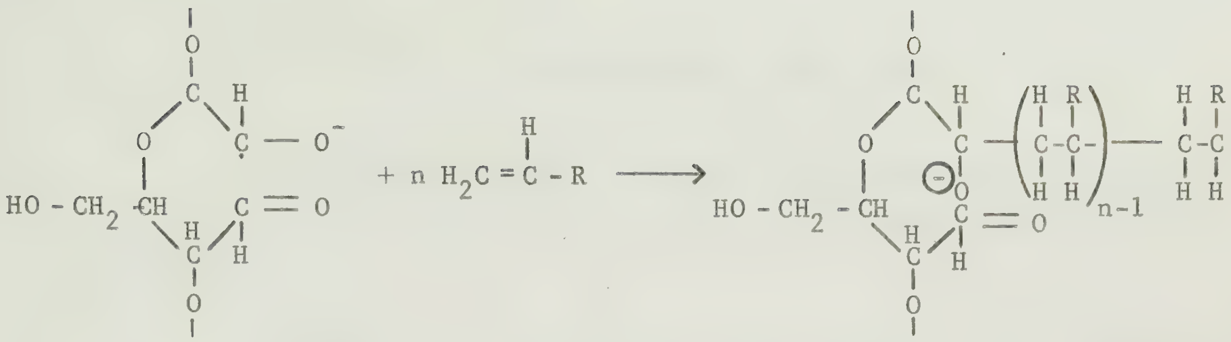
(1)



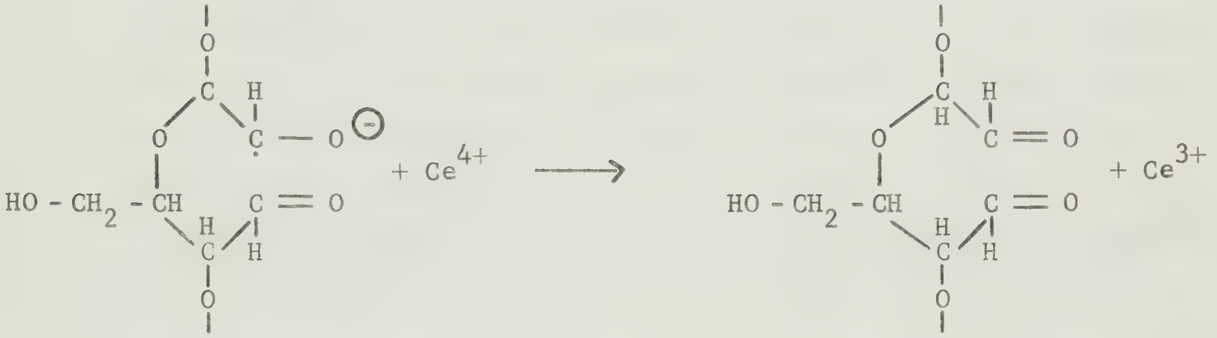
(2)



(3)



(4)



(5)

La réduction du $Ce^{4+}$ résulte dans le transfert d'un électron de la molécule de cellulose au Ce(IV) pour donner Ce(III) suivant (2) ; il y a rupture de la liaison $C_2$-$C_3$ suivant (3) avec formation d'un radical capable d'amorcer une polymérisation radicalaire (4). La terminaison du radical peut avoir lieu, éventuellement, par réaction de l'ion $Ce^{4+}$ avec le radical suivant (5).

On observe par ailleurs :

- la vitesse de polymérisation est indépendante de la concentration en $Ce^{4+}$ mais dépend de celle en $H^+$ et $NO_3^-$.

- le poids moléculaire du polymère obtenu est très faible.

Il semble donc que le $Ce^{4+}$ soit agent d'amorçage et de terminaison (35).

### 2.3.3. Facteurs influençant le greffage

Nous citons ici les différents facteurs influençant le greffage en milieu aqueux.

### 2.3.3.1. Absorption des ions cériques

Les ions cériques s'absorbent très fortement sur la cellulose (36, 37) ; leur élimination est difficile par lavage à l'eau acide ou basique.

OGIWARA (38) a montré que pour une cellose exempte de lignine et d'hémicellulose, la concentration maximum en ions $Ce^{4+}$ correspond assez bien au nombre total de groupes carbonyles et dans le cas de greffage de méthacrylate de méthyle le nombre de greffons y est grossièrement proportionnel, le facteur étant de 1/50, le nombre de radicaux "actifs", c'est-à-dire conduisant à une réaction de greffage, est très inférieur au nombre de sites créés par les ions $Ce^{4+}$.

De nombreux essais de même type, effectués sur des celluloses papetières montrent qu'il y a une importante consommation des ions cériques par la lignine, il est par conséquent nécessaire d'utiliser des pâtes blanchies dans ces réactions de greffage (39, 40).

De même dans le cas des pâtes Kraft qui contiennent des proportions importantes d'hémicelluloses, la concentration maximum en $Ce^{4+}$ ne correspond plus du tout au nombre de carbonyles, mais se trouve être beaucoup plus élevée (38).

### 2.3.3.2. Influence de l'acide nitrique

Ce facteur a fait récemment l'objet de nombreuses études (41) et si l'on s'est aperçu que la présence d'acide est nécessaire pour maintenir un pH compatible avec l'existence de sels cériques dissouts, on a pu aussi démontrer que l'acide nitrique est un agent de transfert des réactions de polymérisation (42), (43).

Cette démonstration a pu être faite en comparant les résultats des deux réactions suivantes :

a) homopolymérisation d'acrylamide en présence de $Ce^{4+}$ sans acide nitrique ;

b) même réaction mais en présence d'acide nitrique.

La réaction a) possède les caractéristiques suivantes :

- le rendement en polymère augmente lentement avec la durée de la réaction.

- la vitesse de polymérisation diminue avec la durée de réaction.

- il y a une période d'induction.

Si l'on ajoute de l'acide nitrique en cours de polymérisation, la masse moléculaire en poids ne croît plus. Si la réaction est faite, dès le début, en présence d'acide nitrique, on observe une période d'induction identique, la même vitesse de polymérisation et une masse molaire moyenne en poids constante. On doit donc considérer $HNO_3$ comme un agent de transfert (59).

Dans le cas particulier de l'acrylamide, il a été noté que, sans acide, l'amorçage se faisait malgré tout ; beaucoup d'auteurs pensent qu'il se fait par l'intermédiaire d'un complexe entre le $Ce^{4+}$ et l'acrylamide, complexe qui semble mis en évidence par spectrographie infra rouge et de résonance magnétique nucléaire.

Il faut remarquer qu'en général il est très difficile de connaître avec précision les conditions expérimentales utilisées par certains de ces auteurs.

2.3.3.3. Réactivité des monomères

En milieu aqueux acide on relève les classifications suivantes des réactivités :

- Acrylate d'éthyle > Méthacrylate de méthyle > Acrylonitrile > Styrène (40)

- Acrylate de méthyle > Méthacrylate de méthyle > Acrylonitrile > Acétate de vinyle > Styrène (45).

### 2.3.3.4. Facteurs divers

D'autres facteurs ont une influence sur le greffage tels que l'utilisation d'un solvant autre que l'eau : DMF (45), alcools secondaires (46, 47).

Un laboratoire français utilise un solvant de monomère qui est non solvant des ions cériques, l'efficacité de la réaction paraît intéressante (48).

### 2.3.4. Etude de la répartition de masse des greffons

Jusqu'ici peu d'auteurs se sont intéressés à la répartition des greffons ; les études les plus nombreuses concernent le calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre par mesures viscosimétriques (49). Ces études donnent généralement les variations de $\overline{Mn}$ en fonction des divers facteurs que nous avons cités dans les paragraphes précédents.

Certains auteurs (50) ont récemment effectué une étude de répartition des greffons sur un papier greffé acrylonitrile, en utilisant la chromatographie sur gel perméable ; la réaction est effectuée en présence de méthanol et la distribution obtenue est très large. Dans ce cas précis il est indéniable que le calcul de $\overline{Mn}$ seul n'apporte pas d'information intéressante.

### 2.3.5. Structure des produits greffés

Plusieurs auteurs affirment que les celluloses obtenues sont un mélange de copolymère cellulose poly(acrylamide) greffés et séquencés (31, 49).

On obtiendrait, schématiquement, les structures suivantes :

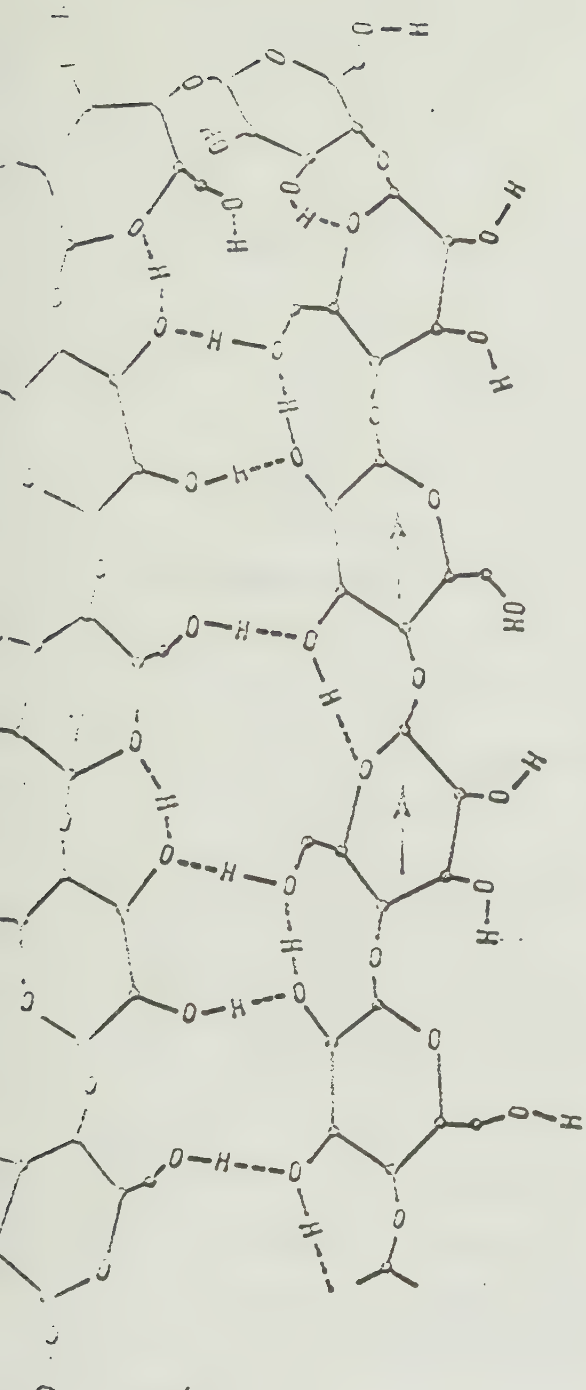


Fig. a

greffage →

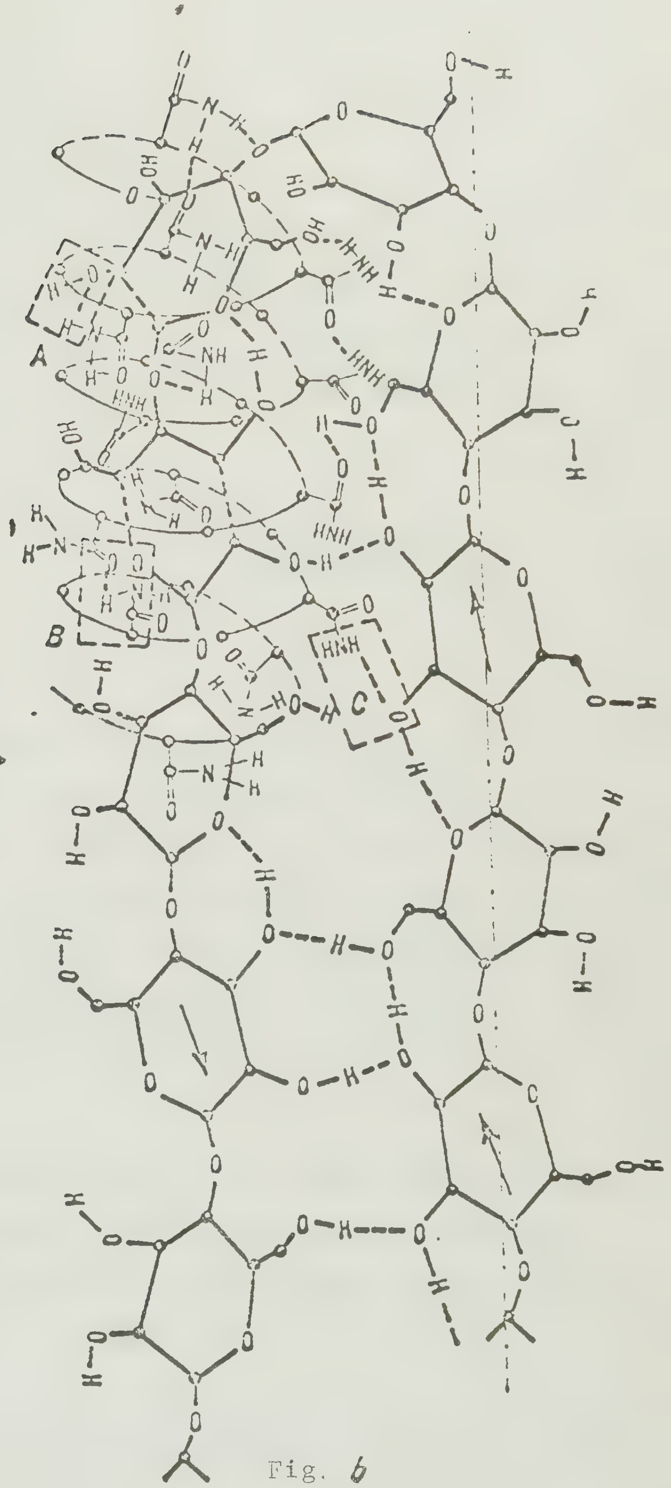
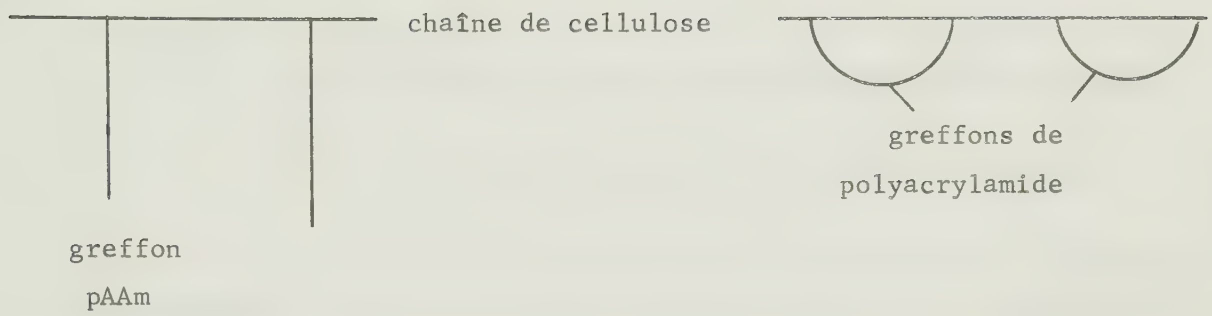



Fig. b




Copolymère greffé

Copolymère bloc

En effet si l'on compare les degrés de polymérisation du poly (acrylamide) greffé (DPg) et les degrés de polymérisation de l'homopolymère (DPh), on constate que pour des (DPg) de l'ordre de 3000, les DPh sont beaucoup plus élevés. On pourrait penser que les DP sont identiques ; et cela entraîne que les copolymères obtenus sont essentiellement des copolymères blocs. La polymérisation s'effectuerait en forme d'hélice à partir des extrémités hémi-acétal des chaînes de cellulose (49, 51).

Cette hypothèse ne semble pouvoir être admise dans le cas de greffage du papier aux ions cériques, car l'on pense que le greffage ne peut atteindre que les parties extérieures de paquets de fibrilles et non les macromolécules isolées. (figures a et b)

D'autre part il semble que le greffage ne se produise que dans les zones très accessibles et que les domaines cristallins ne soient ni affectés, ni modifiés.

Il faut remarquer que tous ces problèmes sont essentiellement régis par des phénomènes de diffusion et d'accessibilité, l'on peut même ajouter qu'au cours de la réaction de greffage ces phénomènes subissent des variations dont il est très difficile de tenir compte ; HERMANS (17)

pense que le greffage sur les fibres papetières ressemble plutôt à un phénomène de surface.

### 2.3.6. Méthodes de caractérisation des copolymères greffés

#### 2.3.6.1. Détermination de l'existence du greffage

Ce problème est fondamentalement, très important, et beaucoup de chercheurs se sont occupés de cette question qui est de mettre en évidence l'existence d'une liaison chimique entre le squelette cellulosique et le polymère "greffé". Il est dans certains cas très difficile d'affirmer l'existence de greffage et beaucoup d'auteurs ont estimé suffisant de considérer comme greffés les polymères liés à la cellulose d'une façon ou d'une autre et inextractibles par les méthodes courantes (1).

D'autres auteurs ont cherché à prouver l'existence du greffage en comparant les propriétés du produit présumé greffé avec un mélange des deux polymères. Il faut auparavant avoir pu extraire tout l'homopolymère, ce qui est rarement facile, et l'est d'autant moins que le taux de fixation est plus fort. En gé néral on utilise la méthode suivante préconisée par GEACINTOV (55) et dont il décrit un exemple :

On greffe de l'acrylamide sur de la cellulose, le produit obtenu est dissout dans un des solvants de la cellulose (cupriéthylène-diamine) et la solution est ensuite acidifiée. La quantité de précipité récupéré était toujours plus importante que la quantité de cellulose pure de départ. Un spectre infra-rouge montre la présence de polyacrylamide. Un essai à blanc effectué avec un mélange de la même composition, donne une quantité de précipité exactement identique à la quantité de cellulose de départ. (fig. 1)

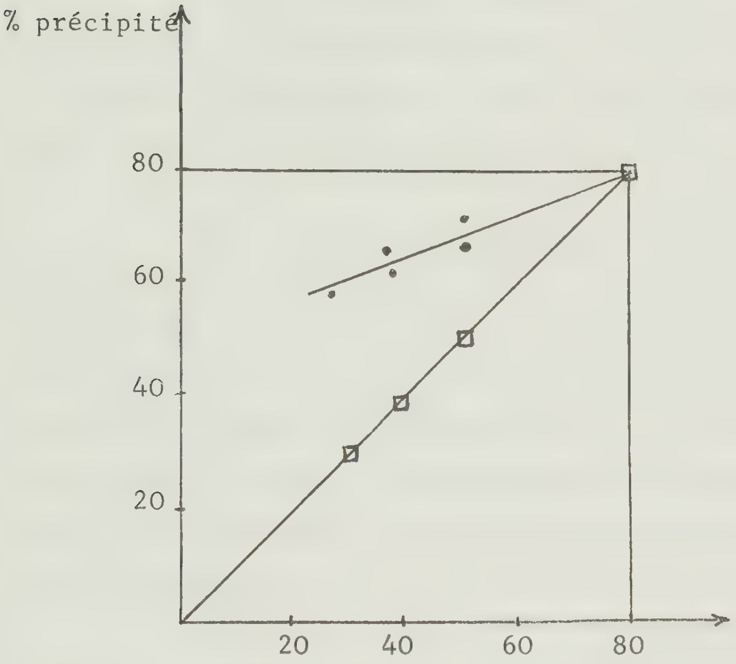



Fig. 1 - Pourcentage de produit reprécipité à partir d'une solution de cupriéthylène-diamine ; il est fonction du % de cellulose de départ ; copolymère greffé
mélange physique

Nous avons pour notre part utilisé une méthode inspirée de celle qui précède en étudiant le copolymère greffé au moment de son hydrolyse acide.

2.3.6.2. Méthodes de dégradation du squelette cellulosique

Plusieurs méthodes sont envisageables et elles sont toutes couramment utilisées, le choix de l'une d'entre elle étant conditionné par la nature du monomère employé.

Pour les produits greffés acrylonitrile, on utilise l'hydrolyse acide de la cellulose par des mélanges d'acide acétique, anhydride acétique et acide sulfurique. On forme ainsi des acétates solubles de sucre de faible masse moléculaire (56).

Certains auteurs utilisent pour l'acrylamide une dégradation sélective du squelette cellulosique par de l'acide sulfurique à 72 % et l'on peut ensuite recueillir les greffons de différentes façons. Dans notre étude c'est précisément cette méthode que nous avons utilisée.

Il est possible également de ne pas dégrader la cellulose et de faire des études de viscosité des produits obtenus en solution dans un solvant de la cellulose. La méthode est cependant incertaine car il est difficile de tirer des conclusions précises concernant la répartition en masse des greffons, étant donné que l'on connaît fort mal les lois de viscosité concernant les macromolécules possédant des ramifications et plus la connaissance de la structure des celluloses greffées est encore très incomplète.

### 2.3.6.3. Détermination du taux de greffage

Cette détermination est la plus accessible car beaucoup de méthodes existent et le choix en est fait en fonction du monomère greffé ; ainsi pour le polystyrène on est limité à la pesée avant et après le greffage, c'est la méthode la moins précise car l'élimination de l'eau pose souvent des problèmes. Lorsque le polymère contient un ou plusieurs atomes d'azote dans le motif monomère, un dosage d'azote est suffisant. On peut utiliser indifféremment la méthode de semi-micro Kjeldahl ou un appareil courant de microanalyse ; cette dernière pose un problème quant à la reproductibilité du résultat étant donné l'hétérogénéité du matériau obtenu après greffage.

# II - PLAN D'EXPERIENCE *

* Les exemples dans ce chapitre sont tirés de l'ouvrage de OWEN L. DAVIES "Design and Analysis of Industrial Experiments" (Oliver and Boyd).

# PLAN D'EXPERIENCE - PRINCIPE

Beaucoup de situations expérimentales nécessitent l'étude de l'influence de deux ou plusieurs facteurs. On montre que dans une étude complète, il n'est pas suffisant de faire varier un facteur à la fois, mais qu'il faut étudier toutes les combinaisons entre facteurs afin de déterminer l'effet de chacun d'eux et de savoir comment on agit sur lui en faisant varier les autres. L'application du plan d'expérience à l'analyse des résultats expérimentaux permet d'évaluer l'effet de chaque facteur avec la même précision que si l'on en faisait varier un seul à la fois et d'estimer les effets d'interaction entre facteurs.

Ce procédé consiste à faire une série d'expériences dans laquelle chaque facteur prend deux valeurs à des niveaux différents.

## 1. DEFINITION DU PLAN D'EXPERIENCE

Les expériences effectuées par les chimistes et physiciens, que ce soit au laboratoire ou dans l'industrie, ont en général pour but de déterminer l'effet d'un ou plusieurs facteurs sur la quantité ou la qualité d'un produit, les performances d'une machine, les indications d'un instrument etc... Il est très avantageux de choisir les expériences de telle façon que l'effet dû au changement de n'importe quelle variable puisse être évalué indépendamment des autres.

Une façon simple d'y arriver consiste à utiliser une série de valeurs ou de niveaux, pour chaque facteur à étudier, et à faire un ou plusieurs essais de la réaction avec chacune des combinaisons possible des niveaux des facteurs.

Une telle série d'essais est appelée plan d'expérience.

## 2. DEFINITIONS DES TERMES UTILISES

### 2.1. Facteur

Ce terme désigne, en général, tout paramètre susceptible de variations provoquées ou non d'un essai à l'autre. Il y a deux types de facteurs :

#### 2.1.1. Facteurs quantitatifs

C'est un facteur dont les valeurs peuvent être ordonnées, par exemple : température, pression ou vitesse.

#### 2.1.2. Facteurs qualitatifs

C'est un facteur qu'il est impossible de chiffrer donc d'ordonner ; ainsi par exemple : différents éléments d'une installation, différents expérimentateurs, provenances différentes du même produit ...

De tels facteurs peuvent être utilisés seuls ou ensemble. L'interprétation demande que l'on distingue ces deux types de facteurs : il est en effet impossible de déduire à partir des résultats pour deux "niveaux" d'un facteur quantitatif ce que l'on pourrait obtenir pour un troisième facteur quantitatif.

### 2.2. Niveaux d'un facteur

Les différentes valeurs d'un facteur dans une série d'expérience sont appelées "niveaux". Par extension ce terme est également utilisé pour les facteurs qualitatifs.

### 2.3. Traitement

Il s'agit de l'ensemble des valeurs utilisé dans une expérience donnée.

## 2.4. Réponse

C'est le résultat numérique d'une expérience pour un traitement donné. La réponse peut être : le rendement d'une réaction, la pureté d'un produit chimique ou en général toute expression chiffrée du résultat d'un essai.

## 2.5. Effet d'un facteur

C'est la variation produite dans la réponse par le changement de niveau d'un facteur.

## 2.6. Effet principal et Interaction

L'effet moyen d'un facteur est appelé "effet principal" du facteur et si l'effet d'un facteur est différent à des niveaux différents d'un autre, on dit qu'il y a interaction des deux facteurs.

# 3. LES AVANTAGES DU PLAN D'EXPERIENCE

On peut montrer que si l'on désire étudier l'effet dû à la variation de deux ou plusieurs facteurs, la méthode la plus efficace est d'utiliser le plan d'expérience.

On peut en effet par cette méthode obtenir les informations recherchées avec la précision désirée dans un minimum d'expériences. Si l'on possède au préalable quelques connaissances de l'effet des facteurs, ce minimum peut encore être réduit.

### 3.1. Exemple d'une étude simple

On peut facilement illustrer les avantages précédemment cités par une série d'expériences simples faisant intervenir deux facteurs, chacun à deux niveaux différents.

Soient les facteurs température et pression, à deux niveaux notés $T_o$, $T_1$ et $P_o$, $P_1$.

Le nombre minimum d'expériences nécessaires pour avoir des informations au sujet des deux facteurs est de trois; par exemple : la première avec $T_o$, $P_o$, la seconde avec $T_1$, $P_o$ (changement de température seul) et une troisième à $T_o$, $P_1$ (changement de pression seul). Ces trois expériences sont notées (1), (2), (3) dans le tableau suivant :

| Pression | Température $T_o$ | $T_1$ |
|---|---|---|
| $P_o$ | (1) | (2) |
| $P_1$ | (3) | |

L'effet dû à la variation de température : (2) - (1)

L'effet dû à la variation de pression : (3) - (1)

L'estimation de l'erreur expérimentale peut être obtenue en faisant une seconde série d'expériences.

Supposons que nous complétions le tableau en faisant l'expérience $T_1$, $P_1$ notée (4) :

L'effet dû à la variation de température est
(2) - (1) à la pression $P_o$
et (4) - (3) à la pression $P_1$.

S'il n'y a aucune interaction entre les facteurs, ces résultats ne diffèreront que par l'erreur expérimentale. On peut trouver de la même façon l'effet dû à la pression (3) - (1) et (4) - (2).

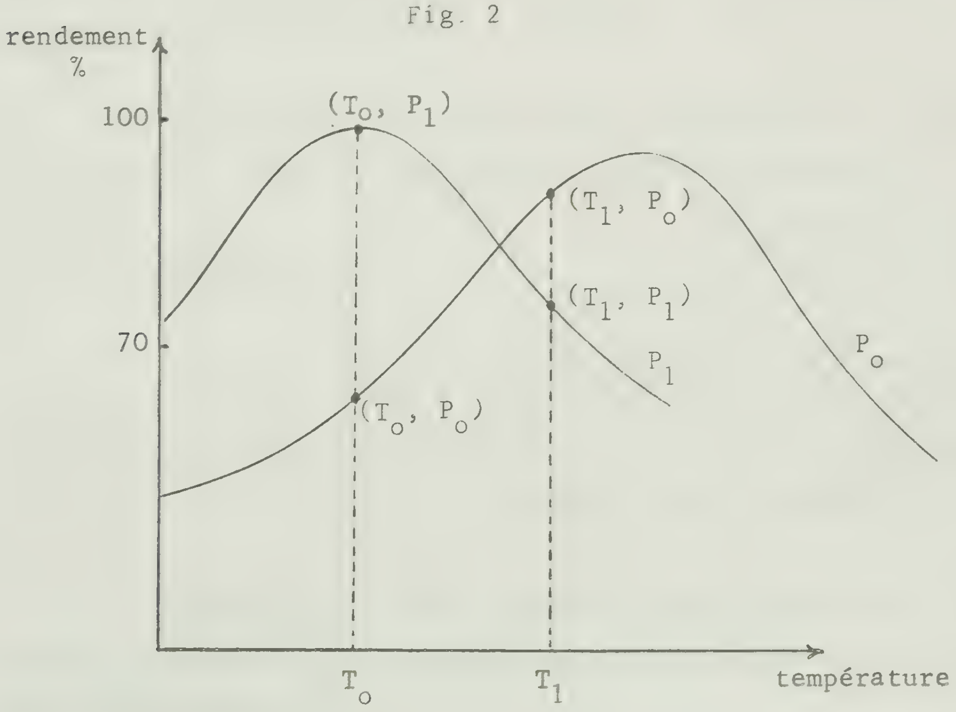
S'il n'y a pas d'interaction l'estimation est aussi précise que si elle était basée sur une duplication des résultats.

Sans interaction les quatre expériences précédentes donnent les mêmes résultats que six expériences dues à la duplication des expériences (1), (2), (3).

Comparons les deux façons de procéder quand il existe une interaction des deux facteurs.

Si, d'après le tableau précédent nous trouvions que $T_1 P_o$ et $T_o P_1$ donnent un meilleur résultat que $T_o P_o$, une conclusion naturelle serait que $T_1 P_1$ donnerait des résultats encore meilleurs. Ceci dans l'hypothèse où T et P ne sont pas en interaction, mais il est bien évident qu'une telle affirmation peut être totalement fausse (fig. 2 ).

Fig. 2



La méthode faisant varier un facteur à la fois peut conduire à de mauvaises conclusions.

En résumé :

a) Quand il n'y a pas d'interactions, le plan d'expérience présente le maximum d'efficacité dans l'estimation des effets.

b) Lorsque les interactions existent, leur nature étant inconnue, un plan d'expérience est nécessaire afin d'éviter les conclusions erronées.

c) Dans le plan d'expérience, l'effet d'un facteur est estimé à plusieurs des niveaux des autres facteurs et les conclusions s'appliquent sur une large échelle.

## 4. PLAN D'EXPERIENCE - LES FACTEURS ETANT A DEUX NIVEAUX SEULEMENT

4.1. La classe la plus simple des plans d'expériences est celle où l'on fait intervenir les facteurs à deux niveaux seulement ; soit la classe $2^n$, n étant le nombre de facteurs.

C'est le cas qui a été le plus étudié dans la littérature et la théorie en a été développée d'une manière extensive.

### 4.2. Notation

Chaque facteur est exprimé par une lettre majuscule et les deux niveaux du facteur sont notés (1) et la lettre minuscule correspondante ;(1) indique le niveau le plus bas (ou l'absence de facteur) et (a) le niveau le plus élevé (ou la présence d'une condition).

Plutôt que de donner l'exposé général d'un plan d'expérience purement abstrait $2^n$, nous avons préféré développer ici un exemple de plan d'expérience $2^3$.

## 4.3. Exemple d'un plan d'expérience $2^3$

Soient les facteurs A, B et C et leurs niveaux (1), a ; (1), b ; et (1), c respectivement. Il y a 8 combinaisons possibles des niveaux de ces trois facteurs (tableau )

Tableau

| Symboles du traitement | Niveau des facteurs A | B | C |
|---|---|---|---|
| (1) | - | - | - |
| a | + | - | - |
| b | - | + | - |
| ab | + | + | - |
| c | - | - | + |
| ac | + | - | + |
| bc | - | + | + |
| abc | + | + | + |

⊖ indique qu'un facteur est à son niveau le plus bas

⊕ indique qu'un facteur est à son niveau le plus élevé.

### 4.3.1. Etude d'un procédé de nitration

Cet exemple est une étude de laboratoire du rendement d'une réaction de nitration, le produit obtenu servant de produit de base à une grande quantité de colorants. On étudie l'effet des facteurs suivants :

1) Durée de l'addition de l'acide nitrique.

2) Durée de l'agitation.

3) Influence du résidu.

Le résidu est ce qui reste au fond du réacteur après chaque nitration ; il n'est en effet pas forcément intéressant du point de vue économique, de nettoyer le réacteur entre chaque réaction. Il est donc logique d'étudier l'influence de ce facteur.

Les niveaux des différents facteurs sont les suivants :

A = Durée de l'addition de l'acide nitrique

2 heures = (1) ou (-)

7 heures = a ou (+)

B = Durée de l'agitation

1/2 heure = (1) ou (-)

4 heures = b ou (+)

C = résidu

absence de résidu = (1) ou (-)

présence de résidu = c ou (+)

Les rendements obtenus lors des huit traitements sont inscrits dans le tableau 3 en %.

Tableau 3

| Temps d'agitation | sans résidu (1) | | | | avec résidu c | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Durée de l'addition de $HNO_3$ | | | | Durée de l'addition de $HNO_3$ | | | |
| | 2 h | | 7 h | | 2 h | | 7 h | |
| 1/2 h | (1) | 87,2 | a | 88,4 | c | 86,7 | ac | 89,2 |
| 4 h | b | 82,0 | ab | 83,0 | bc | 83,4 | abc | 83,7 |

Pour trouver, par exemple, l'effet principal de A on retranche la moyenne des traitements (1), b, c, bc (noté (-) dans la colonne A), de la moyenne des traitements a, ab, ac, abc (noté +).

Rendement moyen au niveau maximum de A

= 1/4 (88,4 + 83,0 + 89,2 + 83,7) = 86,1

Rendement moyen au niveau minimum de A

= 1/4 (87,2 + 82,0 + 86,7 + 83,4) = 84,8

- Effet principal de A = 86,1 - 84,8 = 1,3.

On peut résumer ce résultat ainsi que les résultats pour les autres variables dans le tableau 4

Tableau 4

| Traitement | Réponse = (rendement-80%) | (1) | (2) | (3) | Effet = col (3) / 4 | Somme des carrés = carrés moyens = $(3)^2/8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) | 7,2 | 15,6 | 20,6 | 43,6 = total | | |
| a | 8,4 | 5,0 | 23,0 | 5,0 = 4 A | | 3,125 |
| b | 2,0 | 15,9 | 2,2 | -19,4 = 4 B | | 47,045 |
| ab | 3,0 | 7,1 | 2,8 | -2,4 = 4 AB | | 0,720 |
| c | 6,7 | 1,2 | -10,6 | 2,4 = 4 C | | 0,720 |
| ac | 9,2 | 1,0 | -8,8 | 0,6 = 4 AC | | 0,045 |
| bc | 3,4 | 2,5 | -0,2 | 1,8 = 4 BC | | 0,405 |
| abc | 3,7 | 0,3 | -2,2 | -2,0 = 4 ABC | | 0,500 |
| Total | 43,6 | | | | Total | 52,560 |

Colonne (1) : les quatre premiers nombres sont obtenus par addition des éléments de la colonne "réponse" deux à deux.

les quatre suivants sont obtenus en retranchant les nombres deux à deux (on retranche le second du premier).

Colonne (2) : mêmes opérations que pour (1) à partir de (1)

Colonne (3) : mêmes opérations que pour (1) à partir de (2).

### 4.3.2. Interprétation des résultats de l'exemple précédent

Il est pratique de présenter l'analyse statistique sous la forme du tableau 5.

Tableau 5

Analyse de variance

| Somme de variation | Somme des carrés | Degrés de libertés | Carrés moyens |
|---|---|---|---|
| effets principaux | | | |
| Augmentation du temps d'addition de $HNO_3$ (A) | 3,125 | 1 | 3,125* |
| Augmentation du temps d'agitation (B) | 47,045 | 1 | 47,045+ |
| Présence de résidu (C) | 0,720 | 1 | 0,720 |
| Interactions | | | |
| AB | 0,720 } 1,67 | 1 } 4 | 0,720 } 0,417 |
| AC | 0,045 | 1 | 0,045 |
| BC | 0,405 | 1 | 0,405 |
| ABC | 0,500 | 1 | 0,500 |
| | | total | 1,670 |
| Total | 52,560 | 7 | |

* : effet probablement significatif au niveau 5 % $< P <$ 10 %.

+ : effet très significatif au niveau $P <$ 1 %.

Etant donné que dans ce cas, chaque traitement a fait l'objet d'une seule expérience, il ne peut y avoir une estimation directe de l'erreur expérimentale. Il est courant dans ce cas d'utiliser tout ou partie des interactions pour fournir une estimation de l'erreur.

Dans cet exemple, il existait à priori un grand nombre d'informations sur le sujet, et l'on ne s'attendait pas à ce que les interactions aient une importance quelconque. On a, pour cette raison, jugé bon de grouper toutes les interactions (voir tableau 5 ) pour donner une estimation de l'erreur.

Si nous combinons les quatre interactions : AB, AC, BC, ABC, nous obtenons une estimation de l'erreur ayant pour valeur 0,417, basée sur quatre degrés de liberté. La valeur à 5 % de "F" pour $\emptyset_1 = 1$ et $\emptyset_2 = 4$ est 7,71 ; c'est ainsi que toute valeur de carré, supérieure à 7,71 x 0,417 = 3,21 est significative pour le niveau 5 % (la distribution du rapport de deux estimations de la variance obtenue à partir de deux échantillons d'une population normale est appelée F-distribution).

Dans le cas présent nous remarquons que l'addition d'acide nitrique a une importance probable (à étudier ultérieurement) ; le signe de l'effet produit sur la réaction est positif (tableau 5 ) 4 A = 5,0, une augmentation du temps d'addition favorise la réaction.

L'augmentation du temps d'agitation est très certainement le facteur prépondérant de la réaction. Son effet est 4 B = -19,4, donc négatif : un temps d'agitation trop important est très défavorable à la réaction.

D'autres résultats peuvent être fournis par ce plan d'expérience, mais ils ne donnent pas autant de renseignements que l'étude précédente.

### 4.4. Analyse d'un plan $2^n$

L'analyse du plan d'ordre supérieur est identique à celle d'un plan $2^3$ ; les observations sont notées dans l'ordre prévu et les sommes et différences sont calculées, les colonnes (1), (2), (3) ... etc en sont dérivées.

Pour un plan $2^n$, le calcul des sommes et des différences doit être répété n fois pour donner les colonnes (1), (2), (3),... (n). Le diviseur permettant de calculer l'effet est $2^{n-1}$, les carrés moyens sont obtenus en élevant au carré les résultats de la colonne (n) et en divisant par $2^n$. Les interactions d'ordre élevé fournissent une estimation de l'erreur (sauf si cette estimation peut être obtenue par un autre moyen).

## 4.5. Plan d'expérience fractionnaire

Lorsqu'un grand nombre de facteurs doivent être étudiés en un minimum de réactions, ou de traitements, il est parfois suffisant d'utiliser une partie d'un plan d'expérience complet. Ceci n'est possible que si un certain nombre de conditions sont remplies et si la perte d'un certain nombre d'informations est peu importante.

### 4.5.1. Etude de trois facteurs en quatre expériences

Un plan d'expérience $2^2$ complet premet d'étudier deux facteurs et leur interaction : (tableau 6 )

Tableau 6

| Observation | Niveau de A | Niveau de B | (AB) | traitement |
|---|---|---|---|---|
| $y_1$ | - | - | + | (1) |
| $y_2$ | + | - | - | (a) |
| $y_3$ | - | + | - | (b) |
| $y_4$ | + | + | + | (ab) |

Ce type de plan peut être étudié conformément aux principes précédemment établis. Lorsque l'on s'aperçoit qu'aucune interaction AB ne peut avoir d'importance (comparaison AB = erreur expérimentale), il est possible d'utiliser cette colonne pour étudier un troisième facteur C (si C n'a aucune interaction avec A et B), on peut donc écrire "C = AB" ; les signes de AB donnent ceux du facteur C (tableau 7 ).

Tableau 7

| Observation | A | B | C( = AB) | traitement |
|---|---|---|---|---|
| $y_1$ | - | - | + | c |
| $y_2$ | + | - | - | a |
| $y_3$ | - | + | - | b |
| $y_4$ | + | + | + | abc |

l'effet principal de C sera :

$$1/2 \left[c - a - b + abc\right]$$

Si AB ≠ O l'effet principal ci-dessus mesure C + AB, les autres effets principaux donnent A + BC et B + AC respectivement. Il est donc important de faire preuve d'une grande prudence vis à vis des résultats et avoir déjà une bonne connaissance de la réaction avant de commencer le plan d'expérience.

4.5.2. Plan de huit observations

Lorsque plus de trois facteurs doivent être étudié, il est nécessaire de passer au plan $2^3$ complet ou fractionnaire. Un plan $2^3$ permet l'étude complète de trois facteurs et de toutes leurs interactions (tableau 8) :

Tableau 8

| Observation | A | B | C | AB | AC | BC | ABC | I | traitement |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $y_1$ | - | - | - | + | + | + | - | + | (1) |
| $y_2$ | + | - | - | - | - | + | + | + | a |
| $y_3$ | - | + | - | - | + | - | + | + | b |
| $y_4$ | + | + | - | + | - | - | - | + | ab |
| $y_5$ | - | - | + | + | - | - | + | + | c |
| $y_6$ | + | - | + | - | + | - | - | + | ac |
| $y_7$ | - | + | + | - | - | + | - | + | bc |
| $y_8$ | + | + | + | + | + | + | + | + | abc |

Si l'on néglige ABC (cela est en général possible, les interactions de trois facteurs étant rares), on peut poser D = ABC (tableau 9)

Tableau 9

| Observation | A | B | C | D | traitement |
|---|---|---|---|---|---|
| $y_1$ | - | - | - | - | (1) |
| $y_2$ | + | - | - | + | ad |
| $y_3$ | - | + | - | + | bd |
| $y_4$ | + | + | - | - | ab |
| $y_5$ | - | - | + | + | cd |
| $y_6$ | + | - | + | - | ac |
| $y_7$ | - | + | + | - | bc |
| $y_8$ | + | + | + | + | abcd |

Les signes de A, B, C dans ABC donnent bien ceux de D ; il faut noter que les colonnes A, B, C, D donnent également les résultats de l'interaction d'ordre trois BCD ; aussi la mesure de A est en fait la mesure confondue de A + BCD. Pour les autres on a B + ACD etc...

Les mesures des interactions de second ordre sont également confondues : AB + CD, AC + BD etc...

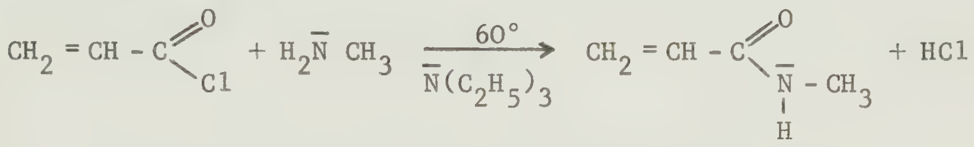
L'interprétation est donc délicate et nécessite une connaissance à priori du sujet.

# III - PREPARATION DES MONOMERES

## 1 . N-METHYLACRYLAMIDE

### 1.1. Préparation

Le monomère est obtenu par réaction de la méthylamine sur le chlorure d'acryloyle.



### 1.2. Spectre de résonance magnétique nucléaire (fig. 2, 3, 4)

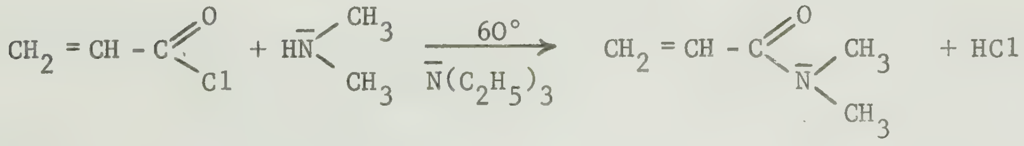
La complexité de la partie du spectre représentant les signaux des protons vinyliques empêche une étude approfondie de ceux-ci. L'étude du couplage entre les hydrogènes du méthyle et l'hydrogène de l'azote est intéressante et relativement simple à interpréter.

Un échange avec $D_2O$ montre que le remplacement d'un hydrogène par un atome de deutérium n'est pas complet : en effet, un échange complet se traduirait par la disparition de signal double et l'apparition d'un signal unique dû aux hydrogènes du - $CH_3$. Dans la mesure où l'addition de $D_2O$ se traduit par un mélange des deux types de signaux, nous pensons que l'échange est lent ou incomplet. L'addition d'acide trifluoroacétique favorise assez nettement la réaction d'échange.

## 2 . N,N-DIMETHYLACRYLAMIDE

### 2.1. Préparation

Ce monomère est obtenu par réaction de la diméthylamine en solution benzénique sur le chlorure d'acryloyle.



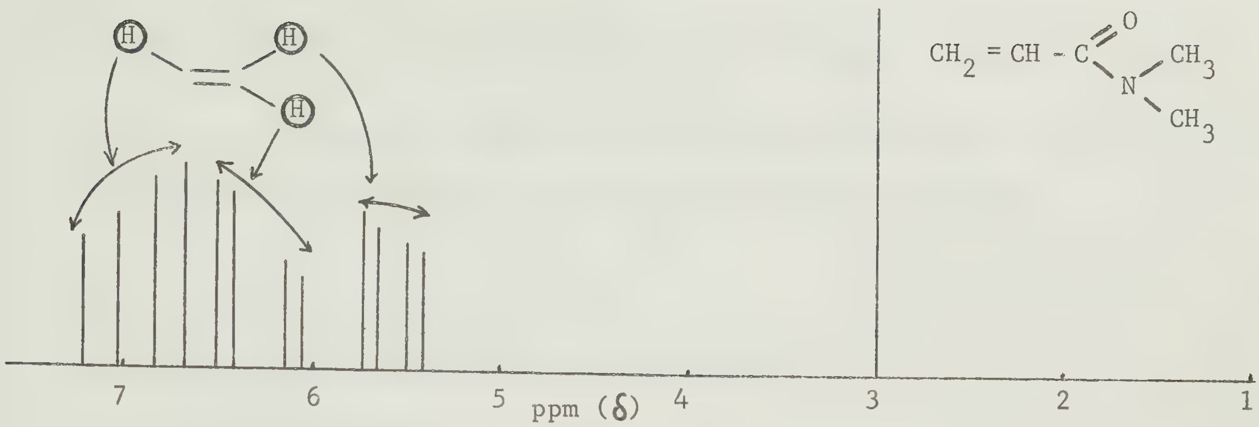



Fig. 1

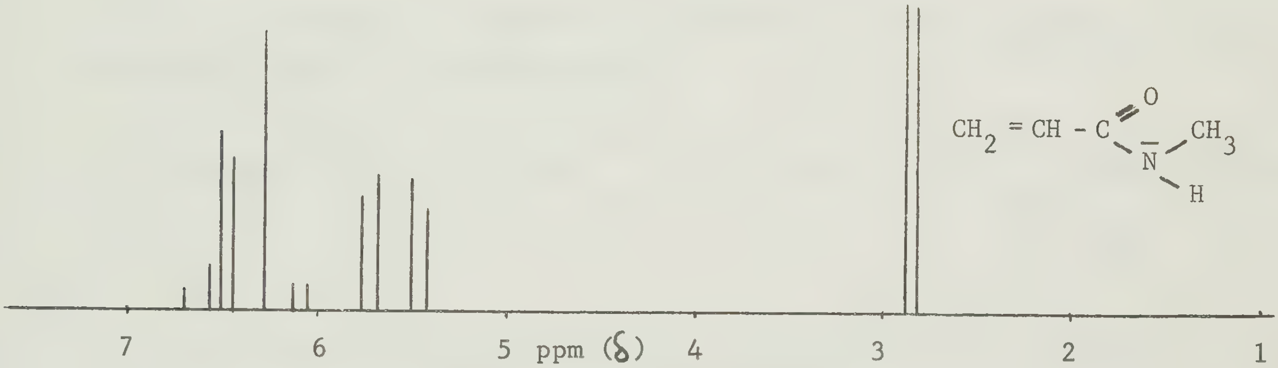



Fig. 2

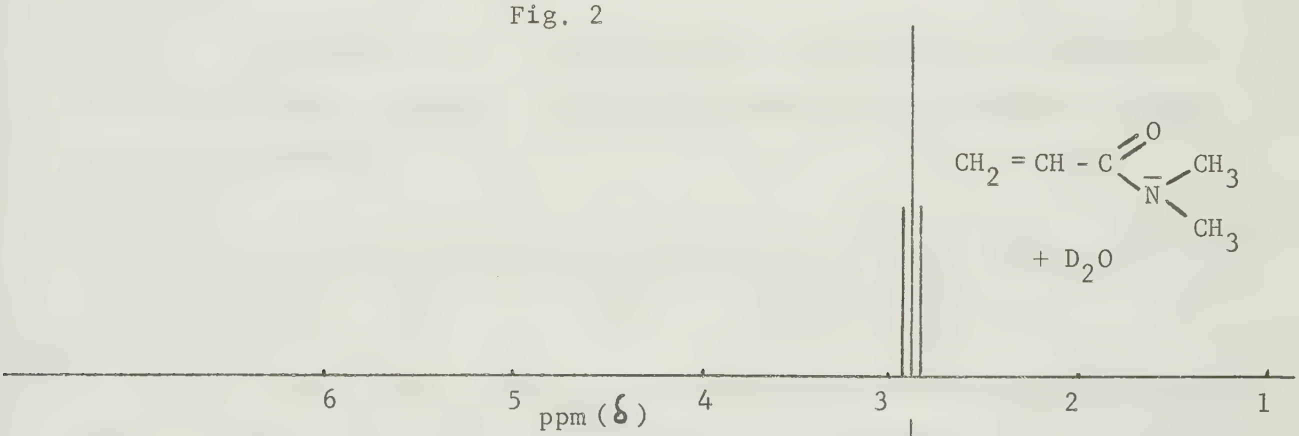



Fig. 3

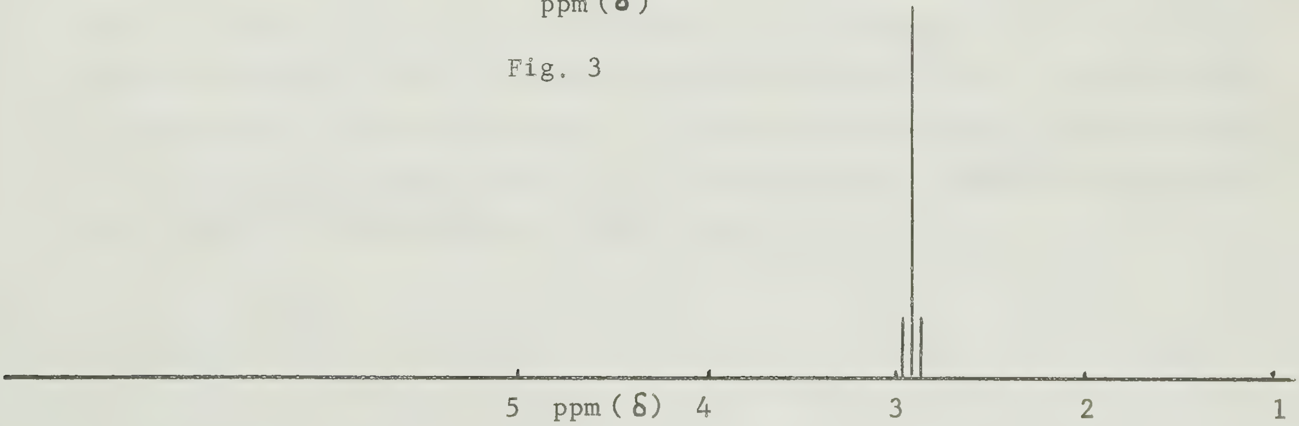



Fig. 4

2.2. Spectre de résonance magnétique nucléaire (fig. 1)

Le spectre est relativement simple comparé avec ce que l'on obtient pour les monomères possédant un hydrogène surl'azote.

## 3 . N-ISOPROPYLACRYLAMIDE

3.1. Préparation

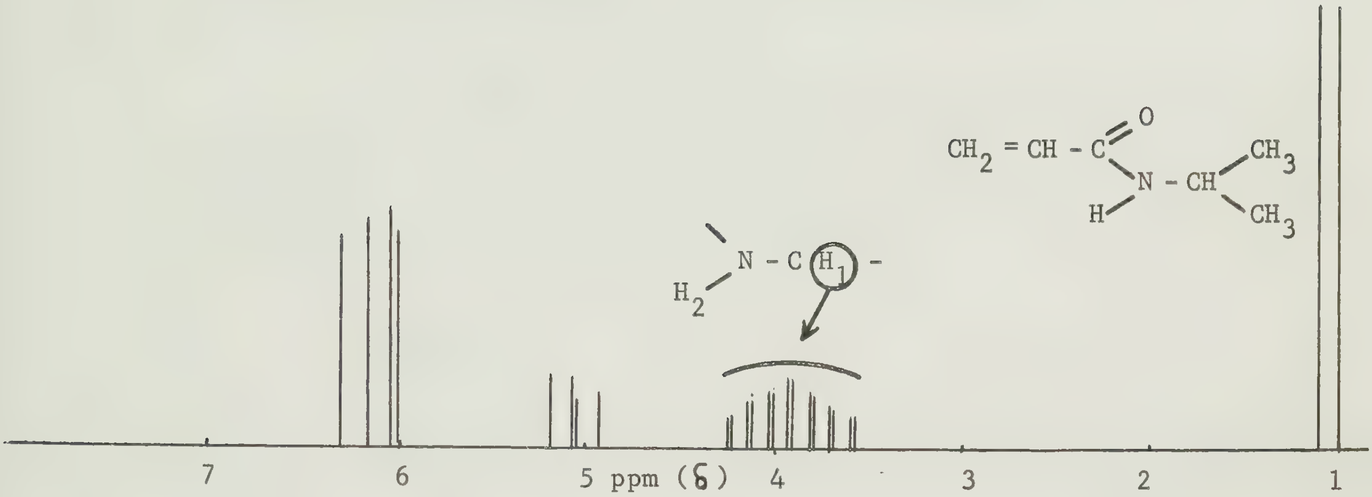
On prépare ce monomère par réaction de l'isopropylamine sur le chlorure d'acide de l'acide acrylique.

3.2. Spectre de résonance magnétique nucléaire (fig. 5, 6)

Le spectre a été enregistré dans trois solvants de polarités différentes afin d'étudier l'existence éventuelle d'une forme tautomère de la forme amide.

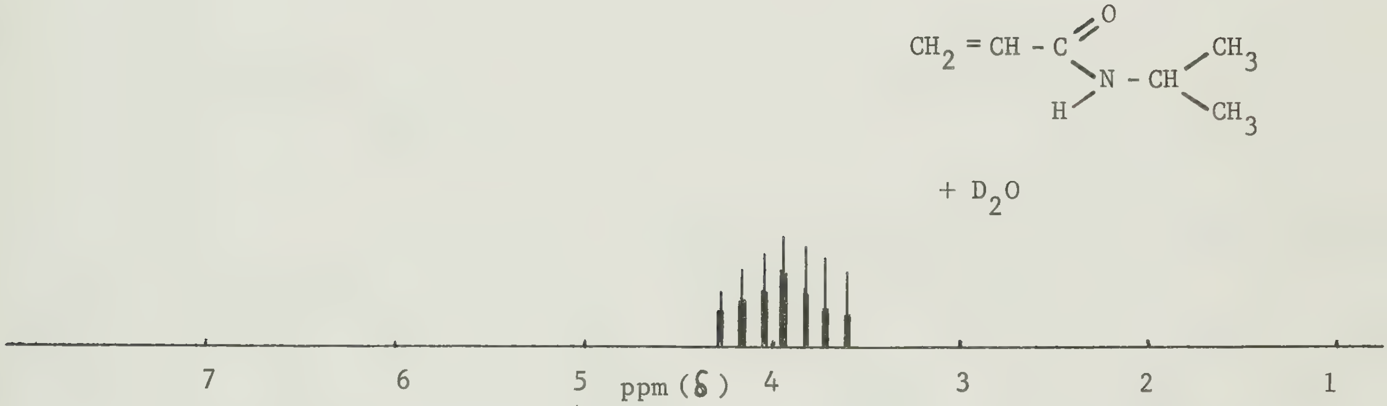
Il est malheureusement assez difficile d'interpréter ces trois spectres quant à l'existence éventuelle d'une formeiminol.

Il faut noter pourtant que la variation d'intensité enregistrée lors de l'addition de $D_2O$ ne correspond pas à l'échange pur et simple d'un proton. Le proton fixé sur l'azote semble donner un signal confondu avec le massif des protons vinyliques ; l'intensité de ce signal ne correspond pas non plus à un proton entier ; ce phénomène reste inexpliqué même en ce qui concerne d'autres amides du même type.



CH2 = CH - C
O
N - CH
CH3
CH3
H
N - C H1 -
H2
7
6
5 ppm (δ)
4
3
2
1


Fig. 5



CH2 = CH - C
O
N - CH
CH3
CH3
H
+ D2O
7
6
5
ppm (δ)
4
3
2
1


Fig. 6

On remarque que le proton $H_1$ donne un signal constitué de 6 pics dédoublés par un couplage supplémentaire avec le proton $H_2$.

Par échange avec $D_2O$ on obtient le même résultat que pour le N-méthylacrylamide c'est-à-dire que l'échange est très lent et qu'aux signaux de $H_1$ dédoublés par le couplage avec $H_2$ s'ajoutent des signaux non couplés dus à l'échange partiel avec $D_2O$.

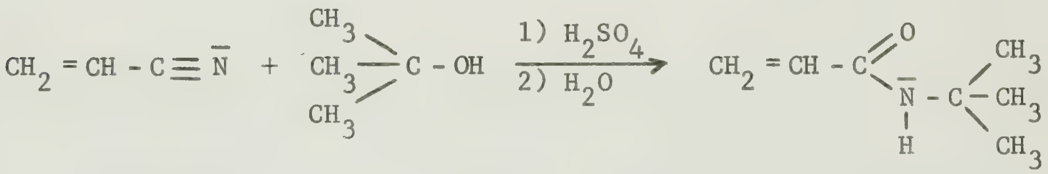
Conclusion

L'échange de l'hydrogène de l'azote avec $D_2O$ n'est pas un échange complet. Il est plus important que pour l'acrylamide, ce qui laisse à penser que l'effet donneur du groupement isopropyle confère une mobilité plus grande à l'hydrogène fixé sur l'azote.

## 4 . N-TERTIOBUTYLACRYLAMIDE

### 4.1. Préparation

H. PLANT et J.J. RITTER ont préparé ce monomère par action du t. butanol sur l'acrylonitrile en présence d'acide sulfurique.




### 4.2. Spectre de résonance magnétique nucléaire

On peut noter que dans ce cas, l'échange avec $D_2O$ semble donner une différence d'intensité correspondant exactement à un proton; on pourrait donc conclure à un échange complet dans ce cas. Il faut noter qu'avant l'échange la valeur théorique de l'intensité du signal N - H n'est pas observée.

## 5. CONCLUSIONS DE L'ETUDE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

L'étude a porté sur les monomères suivants :

1 : N-méthylacrylamide

2 : N-isopropylacrylamide

3 : N-tertiobuthylacrylamide

Dans tous ces composés le proton N - H apparaît confondu avec le massif vinylique. Il n'est possible de mesurer que la différence d'intens sur tout le massif ; par échange avec $D_2O$. Cette différence d'intensité ne correspond à 1 proton que dans le cas du composé 3 ; on peut donc donner un classement de ces composés dans l'ordre d'un échange de plus en plus rapide (ou plus complet).

$$1 < 2 < 3$$

Il est difficile d'affirmer qu'il s'agit seulement d'un échange lent. Il est, en effet, possible que l'existence d'une forme tautomère en soit la cause ; nous avons pu donner des indications à ce sujet en étudiant les propriétés chimiques de ces composés.

## 6. ACRYLAMIDE ET POLYACRYLAMIDE

L'acrylamide $CH_2 = CH - C(=\overline{O})-\overline{N}H_2$ est un composé faisant partie d'une classe beaucoup plus large de monomères puisqu'elle contient également tous les produits N-substitués $CH_2 = CH - CONR'R''$ et des monomères tels que le méthacrylamide $CH_2 = C\ (CH_3)\ CO\ NH_2$. Industriellement l'acrylamide est le plus important et ses propriétés physiques et chimiques sont les mieux connues.

Sa préparation par MOUREU en 1893 à partir du chlorure d'acryloyle n'a pas permis sa commercialisation qui n'a commencé qu'avec celle de l'acrylonitrile en 1940.

Les propriétés physiques et chimiques de ce composé se résument ainsi :

6.1. Propriétés physiques

Solubilité dans $H_2O$ : 215,5 g/100 ml

Fusion $T_F = (84,5 \pm 0,3)°C$

6.2. Propriétés chimiques (du monomère et du polymère)

- hydrolyse

$$CH_2 = CH - CONH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+ \text{ ou } OH^-} CH_2 = CH - \underset{(COO^-)}{COOH} + NH_3$$

- déshydratation

$$CH_2 = CH - CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CH_2 = CHCN + H_2O$$

- acidité

L'acrylamide est légèrement acide et ses hydrogènes peuvent s'échanger avec divers atomes tels que des ions chlorures (ex. chlorométhylsilane).

Polymère :

Le polyacrylamide est un polymère linéaire avec une structure normale "tête-à-queue".

Sa préparation par MOUREU en 1893 à partir du chlorure d'acryloyle n'a pas permis sa commercialisation qui n'a commencé qu'avec celle de l'acrylonitrile en 1940.

Les propriétés physiques et chimiques de ce composé se résument ainsi :

6.1. Propriétés physiques

Solubilité dans $H_2O$ : 215,5 g/100 ml

Fusion $T_F = (84,5 \pm 0,3)°C$

6.2. Propriétés chimiques (du monomère et du polymère)

- hydrolyse

$$CH_2 = CH - CONH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+ \text{ ou } OH^-} CH_2 = CH - \underset{(COO^-)}{COOH} + NH_3$$

- déshydratation

$$CH_2 = CH - CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CH_2 = CHCN + H_2O$$

- acidité

L'acrylamide est légèrement acide et ses hydrogènes peuvent s'échanger avec divers atomes tels que des ions chlorures (ex. chlorométhylsilane).

Polymère :

Le polyacrylamide est un polymère linéaire avec une structure normale "tête-à-queue".

Le degré de tacticité n'est pas connu mais peut être très élevé dans les polymères cristallisés N-substitués.

De nombreuses réactions de ramifications peuvent prendre place lors de certaines polymérisations (amorçage par un perfulfate par exemple).

Le polymère est soluble dans l'eau et des relations entre la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en 100 ml.g$^{-1}$ et la masse molaire telles que celles reproduites ci-dessous ont été proposées.

$$[\eta] = 3,73 \times 10^{-4} \quad (\overline{M_w})^{0,66} \quad (30°C \text{ dans } NaNO_3, \ 1\ N)$$

$$[\eta] = 6,8 \times 10^{-4} \quad (\overline{M_n})^{0,66} \quad (25°C \text{ dans } H_2O)$$

Le polyacrylamide est très employé comme agent floculant, comme agent épaississant, ou pour retenir les pigments lors de la fabrication des papiers.

Sous une forme réticulée, il sert comme matériau de remplissage de colonne de chromatographie sur gel perméable.

Le choix de l'acrylamide comme monomère pour le greffage de la cellulose papetière est dû principalement à la possibilité qu'a le polymère de former des liaisons hydrogènes avec la cellulose, ce qui accroît un grand nombre de propriétés de celle-ci, à l'état sec.

## 6.3. Greffage de polyacrylamide sur le papier

La littérature donne de nombreux exemples de l'amélioration des propriétés du papier par greffage de polyacrylamide ; celle-ci est obtenue, comme nous l'avons vu au paragraphe I.2.3 principalement à l'état sec (49).

Certains auteurs font état de recherches sur le greffage en milieu aqueux (39, 40, 49, 53, 54) ; il faut noter que dans ces conditions, l'homopolymérisation de l'acrylamide est un handicap économique sérieux (perte en monomère, difficulté de recyclage) ; en moyenne les résultats donnent entre 30 % et 100 % d'homopolymère par rapport au polymère effectivement greffé. Le monomère et le polymère étant tous deux solubles dans l'eau, il est difficile d'envisager une séparation économiquement valable de ces deux composés.

En milieu aqueux la réaction se fait dans les conditions les plus défavorables.

1) l'amorçage de l'homopolymérisation peut se faire directement par les ions cériques ou par transfert de chaînes.

2) la terminaison par les ions cériques en excès est très probable, le polymère étant soluble dans le milieu réactionnel et par conséquent très accessible.

# IV - ETUDE DE L'HOMOPOLYMERISATION

# NOTATIONS

| | |
|---|---|
| $\theta$ | température en °C |
| t | temps de réaction |
| [A] | concentration en amorceur mole/l |
| [M] | concentration en monomère mole/l |
| S | solvant |
| $[H^+]$ | concentration en acide mole/l |
| $[\eta]$ | viscosité intrinsèque 100 ml/g |
| $\rho$ | rendement % |

# 1. HOMOPOLYMERISATION DE L'ACRYLAMIDE

## Introduction

Afin de mieux aborder le problème de l'homopolymérisation de l'acrylamide pendant la réaction de greffage, nous avons été amenés à étudier cette réaction de manière à en dégager les caractéristiques et essayer de limiter au maximum son développement en présence de cellulose.

## 1.1. Complexe $Ce^{4+}$ - acrylamide

Certains auteurs pensent que lors de l'addition d'une solution d'un sel de cerium tétravalent à une solution d'acrylamide, il y a formation d'un complexe relativement stable ; nous avons pour notre part essayé de mettre en évidence l'existence d'un tel complexe par une étude en polarographie sur électrode à goutte de mercure.

Le polyacrylamide est un agent tensio-actif et les solutions de sels de cérium tétravalent évoluent lentement en fonction du temps ; tous ces facteurs ne sont pas en faveur d'une étude polarographique.

Une étude en résonance magnétique nucléaire de plusieurs mélanges de sels de cérium tétravalent et d'acrylamide dans $D_2O$ en présence d'un étalon interne (benzène), a pu être effectuée sur un appareil VARIAN A60 ; aucune variation de déplacement chimique n'a pu être observée, au bout de 10 h le spectre évolue dans le sens d'une diminution de la hauteur des pics et prend l'allure caractéristique du spectre d'un polymère en solution.

En conclusion, nous pensons que ce complexe, quelle que soit sa forme, ne constitue pas un facteur important de la réaction de greffage ou d'homopolymérisation ; d'autant plus que les diverses études à ce sujet sont effectuées dans des zones de concentration des réactifs très rarement utilisées dans notre étude.

## 1.2. Homopolymérisation de l'acrylamide en présence d'ions cériques en milieu aqueux

Dans une solution d'acrylamide dans de l'eau convenablement désoxygénée par barbotage d'argon, on ajoute en une seule fois une solution de nitrate d'ammonium et de cérium (IV) dont le pH est maintenu à une valeur inférieure à 2 afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde ; l'acide utilisé est généralement l'acide nitrique 1 N. La décoloration de la solution est lente et l'amorçage s'effectue avant la précipitation de l'hydroxyde de cérium au sein de la solution du monomère.

La réaction se poursuit pendant un temps variable mais dès le début de la propagation une mousse se forme, caractéristique de la présence de polyacrylamide.

Pour des concentrations importantes en monomère, il y a en général formation d'un gel dû au polyacrylamide en solution.

Les différents phénomènes qui entrent en jeu pouvant être complexes, nous avons jugé utile de déterminer l'existence des interactions entre les trois facteurs suivants :

- concentration en acide
- concentration en amorceur
- concentration en monomère.

Ceci est nécessaire avant de commencer une étude de chaque facteur indépendamment des deux autres. Pour cette raison, un plan d'expérience précède en général une étude plus approfondie des facteurs. Le plan d'expérience ne permet que de déceler l'importance d'un facteur ou d'une interaction dans des zones de valeurs bien déterminées. Il permet en même temps de décider de l'influence négligeable d'un facteur sur un résultat.

## 1.3. Plan d'expérience - Homopolymérisation de l'acrylamide

Un plan d'expérience a été établi pour mettre en évidence les interactions éventuelles entre $[H^+]$ , $[A]$ et $[M]$ ; dans le but d'étudier les interactions, les niveaux suivants ont été choisis pour les différents facteurs (tableau 10).

tableau 10

| | niveau - | niveau + |
|---|---|---|
| $[H^+]$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ |
| $[Ce^{4+}]$ | $10^{-3}$ | $4.10^{-3}$ |
| $[M]$ | 0,423 | 0,987 |

θ = 25°C
t = 30 mn
S = eau (100 ml)

* concentrations en mole.$l^{-1}$

L'acide est ajouté avec l'amorceur à la solution du monomère préalablement débarrassée de son oxygène par barbotate d'azote désoxygéné.

Résultats

tableau 11

| | $[H^+]$ x$10^3$ | $[Ce^{4+}]$ x$10^3$ | $[M]$ | rendement % | $[\eta]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| (1) | 1 | 1 | 0,423 | 65 | 4,3 |
| a | 10 | 1 | 0,423 | 27 | 1,1 |
| b | 1 | 4 | 0,423 | 12 | 0,7 |
| ab | 10 | 4 | 0,423 | 4 | 0,4 |
| c | 1 | 1 | 0,987 | 98 | 1,9 |
| ac | 10 | 1 | 0,987 | 75 | 2,9 |
| bc | 1 | 4 | 0,987 | 32 | 1,8 |
| abc | 10 | 4 | 0,987 | 13 | 0,7 |

tableau 12

| | résultat | (1) | (2) | (3) effet | "carré" $(3)^2/8$ |
|---|---|---|---|---|---|
| (1) | 65 | 92 | 108 | 326 | - |
| a | 27 | 16 | 218 | -88 | 968 |
| b | 12 | 173 | -46 | -204 | 5202 |
| ab | 4 | 45 | -42 | 34 | 145 |
| c | 98 | -38 | -76 | 110 | 1512 |
| ac | 75 | -8 | -128 | 4 | 2 |
| bc | 32 | -23 | +30 | -52 | 338 |
| abc | 13 | -19 | +4 | -26 | 84 |
| total | 326 | | | | |

## 1.4. Interprétation

Rendement

| Effets principaux | Valeur |
|---|---|
| A = $[H^+]$ | 968 |
| B = $[Ce^{4+}]$ | 5202 |
| C = $[M]$ | 1512 |
| **Interactions simples** | |
| AB | 145 * |
| AC | 2 * |
| BC | 338 |
| **Interaction d'ordre supérieur** | |
| ABC | 84 * |

Il est possible de faire une estimation de l'erreur en groupant les interactions avec le facteur A, soit AB, AC et BC, ce qui donne une moyenne de 77.

Pour qu'un facteur soit significatif, il faut qu'il dépasse la valeur 77 x 34,1 pour P = 0,01 et 77 x 10,1 pour P = 0,05.

Soit : P = 0,01 : 2625

P = 0,05 : 778

Seul le facteur B ( $[Ce^{4+}]$ ) est très significatif ($P < 1$ %). L'effet de ce facteur est négatif, c'est-à-dire que dans la zone choisie l'augmentation de la concentration en amorceur diminue le rendement de la réaction ; l'amorceur est donc très certainement un agent important de terminaison des chaînes.

Les deux facteurs C ($[M]$) et A ($[H^+]$), pris dans cet ordre, sont probablement significatifs et demandent une étude plus approfondie.

Nous n'avons pu mettre en évidence aucune interaction importante bien que l'interaction BC ($[Ce^{4+}]$, $[M]$) soit à étudier .

1.5. Interprétation : viscosité

Les variations enregistrées pour les viscosités ont une amplitude moindre et donnent lieu à une interprétation sujette à caution ; il est possible toutefois de prévoir l'importance du facteur $[Ce^{4+}]$ qui a un effet négatif sur la longueur des chaînes, c'est-à-dire que l'augmentation de la concentration en amorceur diminue la longueur des chaînes. Ce résultat peut facilement être interprété comme nous l'avons fait dans la suite de l'étude.

Il ne semble pas qu'il y ait d'interaction majeure des différents facteurs.

# 2. INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS

## 2.1. Influence de la concentration en amorceur

tableau 13

$\Theta$ = 25°C

[M] = 0,430

t = 50 mn

S = eau

$[H^+] = 10^{-4}$

| $[A] \times 10^3$ | $\rho$ % | $[\eta]$ |
|---|---|---|
| 0,1 | 14 | 15,1 |
| 0,2 | 22 | 14 |
| 0,6 | 38 | 10,3 |
| 1,0 | 45 | 6,2 |
| 1,4 | 10 | 4,3 |
| 1,6 | 8 | 5,6 |
| 3 | 7 | 2,5 |

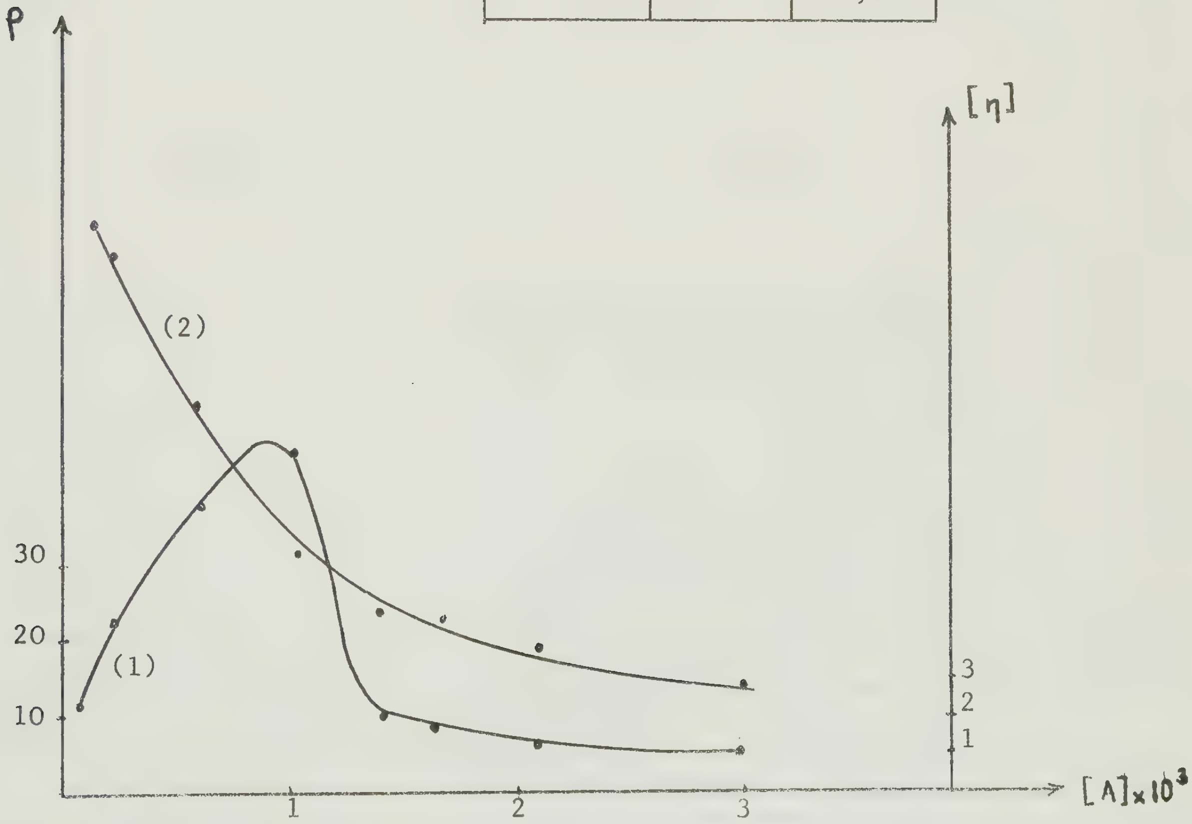



Fig. 6 - Influence de la concentration en amorceur
(1) $\rho = f([A])$ ; (2) $[\eta] = g([A])$

Cette courbe présente une allure tout à fait conforme à ce que l'on trouve en général pour ce type d'amorçage :

Avant le maximum, un nombre de plus en plus important de radicaux sont initiés, après le maximum, les ions cériques en excès sont des agents de terminaison des chaînes croissantes : le rendement diminue assez brutalement.

Remarquons que le pH de la solution de sel cérique est inférieur à 2, mais que ce pH, en fin de réaction, atteint une valeur d'environ pH = 4.

L'hydroxyde de cérium ne précipite que très lentement à ce pH et peut non seulement amorcer mais aussi éventuellement terminer la chaîne avant que l'hydrolyse ait effectivement lieu.

La valeur généralement choisie pour l'amorceur sera de

$$[A] = 10^{-3} \text{ mole/l}$$

2.2. Influence de la concentration en monomère

tableau 14

$\theta$ = 25°C

$[A] = 10^{-3}$

t = 30 mn

S = eau

$[H^+] = 10^{-4}$

| [M] mole/l | $\rho$ % | $[\eta]$ |
|---|---|---|
| 0,141 | 0 | |
| 0,282 | 10 | 3,2 |
| 0,423 | 20,6 | 5,5 |
| 0,564 | 35 | 7,4 |
| 0,705 | 61,5 | 8,8 |
| 0,846* | 78 | 10 |
| 0,987* | 84 | 10,5 |

* Pour ces deux valeurs, la solution devient rapidement très visqueuse et forme un gel très consistant.

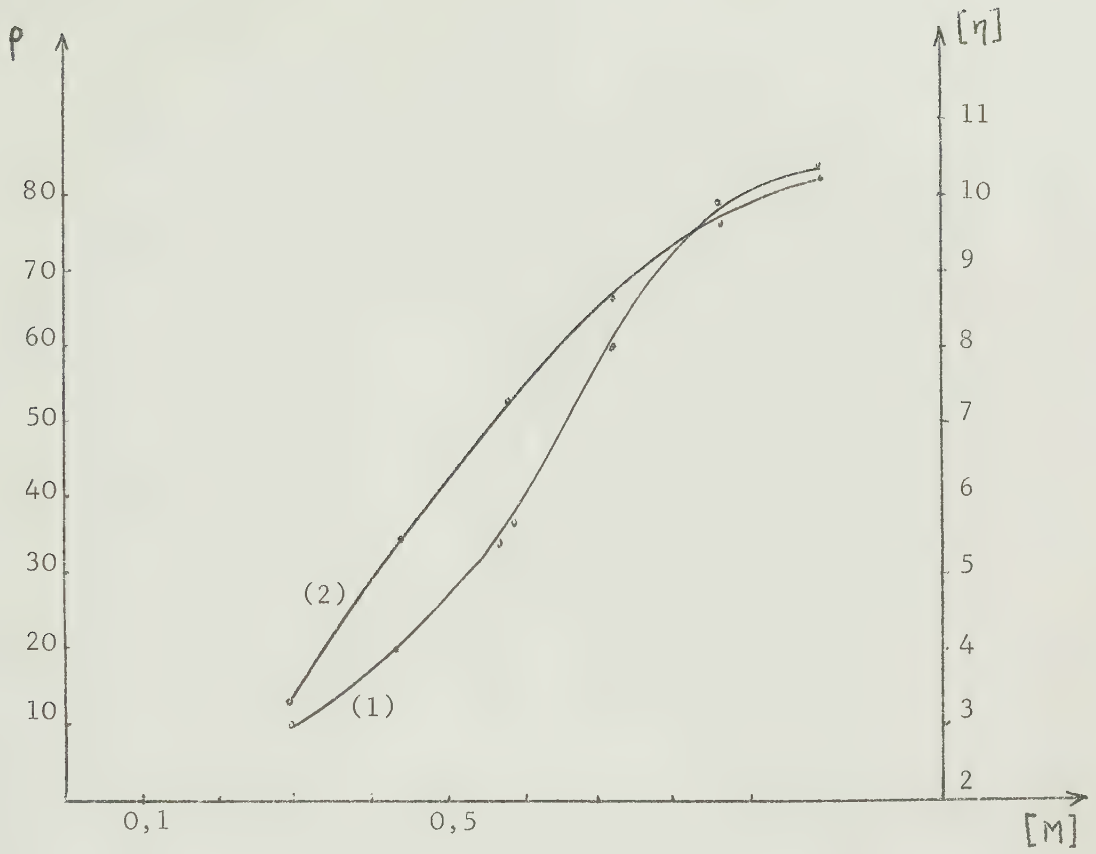



Fig. 7 - Influence de la concentration en monomère

(1) $\rho = f([M])$

(2) $[\eta] = g([M])$

Les courbes de rendement et de viscosité s'infléchissent pour les fortes valeurs de concentration en monomère ; cela est dû à la mobilité de moins en moins grande des chaînes car une viscosité intrinsèque de 10 correspond à une valeur de $\overline{M_n}$ de $2.10^6$.

## 2.3. Influence de l'acidité du milieu

Plusieurs travaux relevés dans la littérature font état de la baisse de rendement de l'homopolymérisation pour des valeurs croissantes de la concentration en acide de la solution. Il semble, en particulier, que l'acide nitrique soit un agent de transfert dans cette réaction.

tableau 15

| $[H^+]$ | ρ % | [η] |
|---|---|---|
| $10^{-4}$ | 50 | 3,4 |
| $10^{-3}$ | 21 | 3,3 |
| $2.10^{-3}$ | 16 | 2,9 |
| $6.10^{-3}$ | 8,5 | 1,8 |
| $9.10^{-3}$ | 6 | 1,2 |
| $15.10^{-3}$ | 4,5 | 1,1 |

θ = 25°C

$[A] = 10^{-3}$

$[M] = 0,423$

S : eau

t = 30 mn

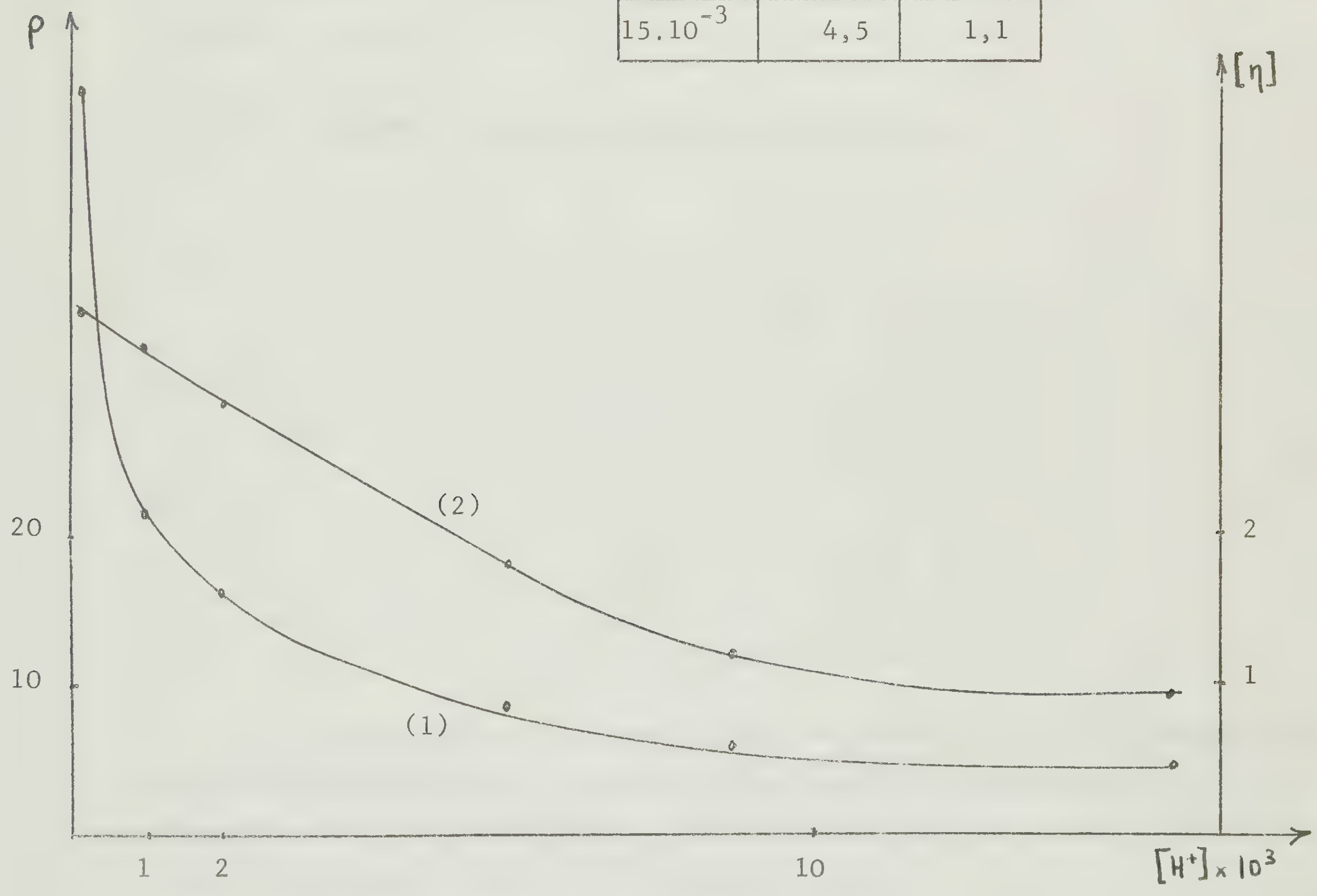



Fig. 8 - Influence de l'acidité du milieu

(1) $\rho = f([H^+])$

(2) $[\eta] = g([H^+])$

Cette courbe très significative peut être interprétée de la façon suivante : l'acide nitrique est très certainement un agent de transfert de la réaction et limite par conséquent la longueur des chaînes ; par ailleurs nous pensons pouvoir attribuer cette importante diminution du rendement à un autre phénomène concernant l'amorçage lui-même.

L'acrylamide possède un doublet libre sur l'azote qui participe très certainement à la réaction d'amorçage; en milieu suffisamment acide la protonation de l'azote a lieu, blocant au moins partiellement ce doublet, ceci est semble-t-il confirmé par la suite de nos expériences sur le greffage du glucose.

### 2.4. Influence de la durée de la polymérisation

tableau 16

$\theta = 25°C$

$[A] = 2.10^{-3}$

$[M] = 0,705$

S : eau

$[H^+] = 10^{-4}$

| t mn | $\rho$ % | $[\eta]$ |
|---|---|---|
| 2 | 16 | 0,9 |
| 5 | 46 | 3,0 |
| 8 | 74 | 5,2 |
| 10 | 89 | 6,8 |
| 15 | 96 | 8,6 |

Sur la figure 9, on peut noter une partie rectiligne pendant les dix premières minutes de la polymérisation; dans ce cas précis, la polymérisation s'effectue avec un bon rendement. Il faut noter l'absence de temps d'induction au début de la polymérisation.

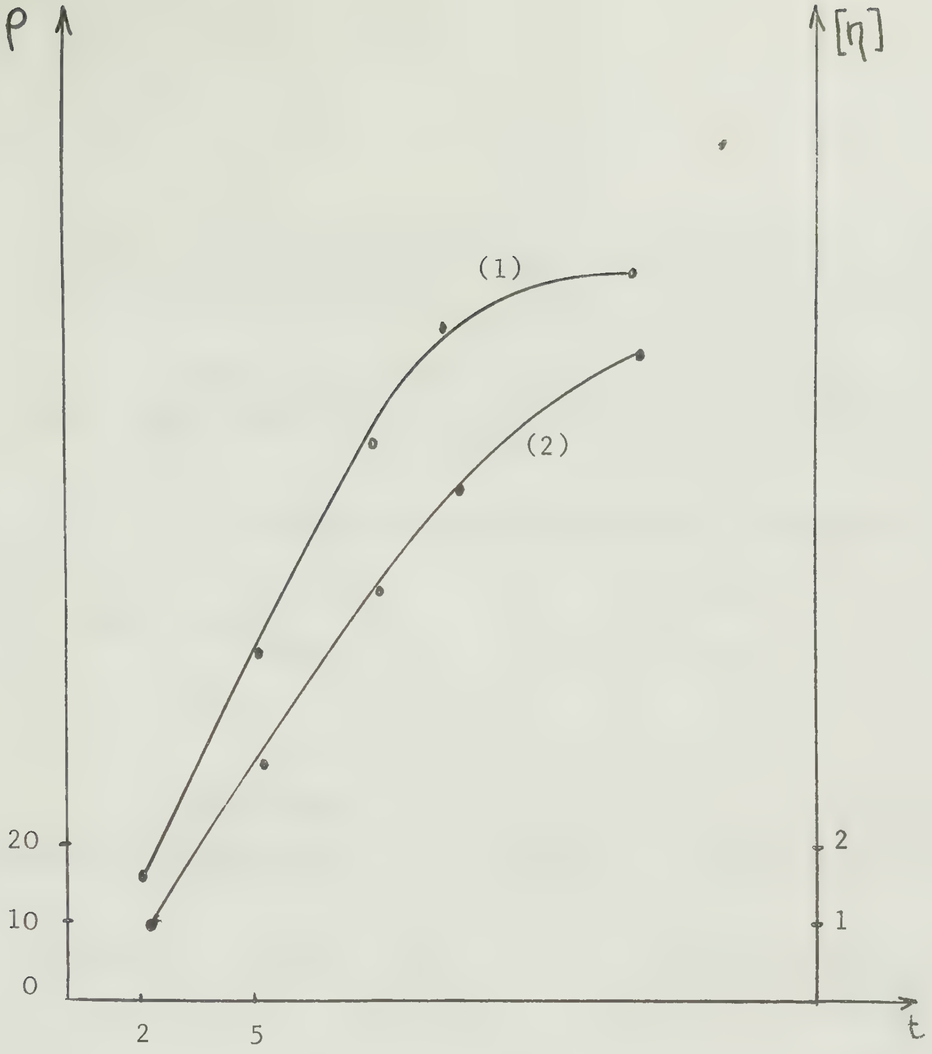



Fig. 9 - Influence de la durée de polymérisation

(1) $\rho = f(t)$

(2) $[\eta] = f(t)$

Conclusion

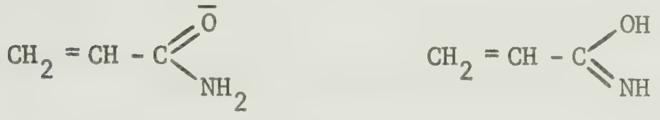
Dans cette étude où nous avons fait varier tous les facteurs séparément les uns des autres, nous dégageons les caractéristiques principales de la polymérisation qui semblent correspondre à un mécanisme radicalaire.

L'amorçage s'effectue par un mécanisme red-ox où les ions $Ce^{4+}$ jouent le rôle d'oxydants et le monomère le rôle de réducteur très probablement par l'intermédiaire du groupement amide $-C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown \overline{N}H_2}}$

## 3 . HYPOTHESE SUR L'AMORCAGE DE LA REACTION D'HOMOPOLYMERISATION

Plusieurs hypothèses peuvent être émises à propos de l'initiation qui est très défavorisée par une petite quantité d'acide :

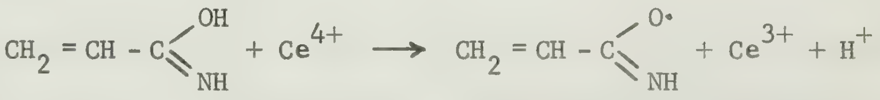
a) Il existe une forme tautomère B en équilibre avec la forme A

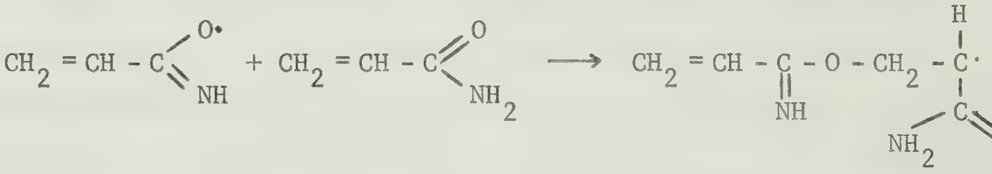


A B

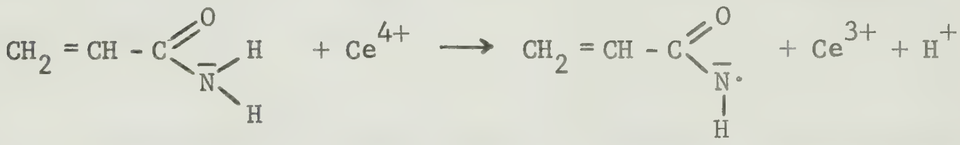
Cette forme tautomère B en faible proportion permet l'initiation par le groupement OH oxydé facilement par les ions $Ce^{4+}$.

initiation





b) L'oxydation par le $Ce^{4+}$ s'effectue sur le doublet de l'azote avec un ion $H^+$.



Et ensuite attaque de la double liaison d'une autre molécule de monomère.

Ces deux réactions sont défavorisées en milieu acide mais la forme tautomère n'ayant pu être mise en évidence par RMN, bien que le signal correspondant au N - H ne donne pas l'intensité attendue, nous pensons que l'attaque du doublet de l'azote est plus probable.

Afin de confirmer l'une de ces deux hypothèses, nous avons préparé divers monomères dérivés de l'acrylamide, en particulier les dérivés suivants :

(2) N,N-diméthylacrylamide

(3) N-isopropylacrylamide

(4) N-tertiobutylacrylamide

## 3.1. Polymérisation du N,N diméthylacrylamide

L'étude du monomère (2) est très intéressante dans la mesure où la réactivité vis à vis du Ce(IV) est très particulière à ce composé ; en effet, tous les essais d'homopolymérisation se sont révélés infructueux lorsqu'ils ont été faits dans les conditions habituelles où l'acrylamide se polymérise. En présence de Ce(IV) la solution devient rouge, (en général une coloration rouge est caractéristique de la formation d'un complexe avec le Ce(IV)) ; ce complexe semble stable dans la mesure où il ne donne naissance à aucun radical susceptible d'amorcer une polymérisation. Nous attribuons ce résultat à l'abscence d'hydrogène sur l'azote. La présence d'un hydrogène sur l'azote paraît être une condition nécessaire à la formation d'un radical libre.

L'addition d'un acide détruit rapidement ce complexe mais dans aucun des cas précédents une polymérisation n'a lieu.

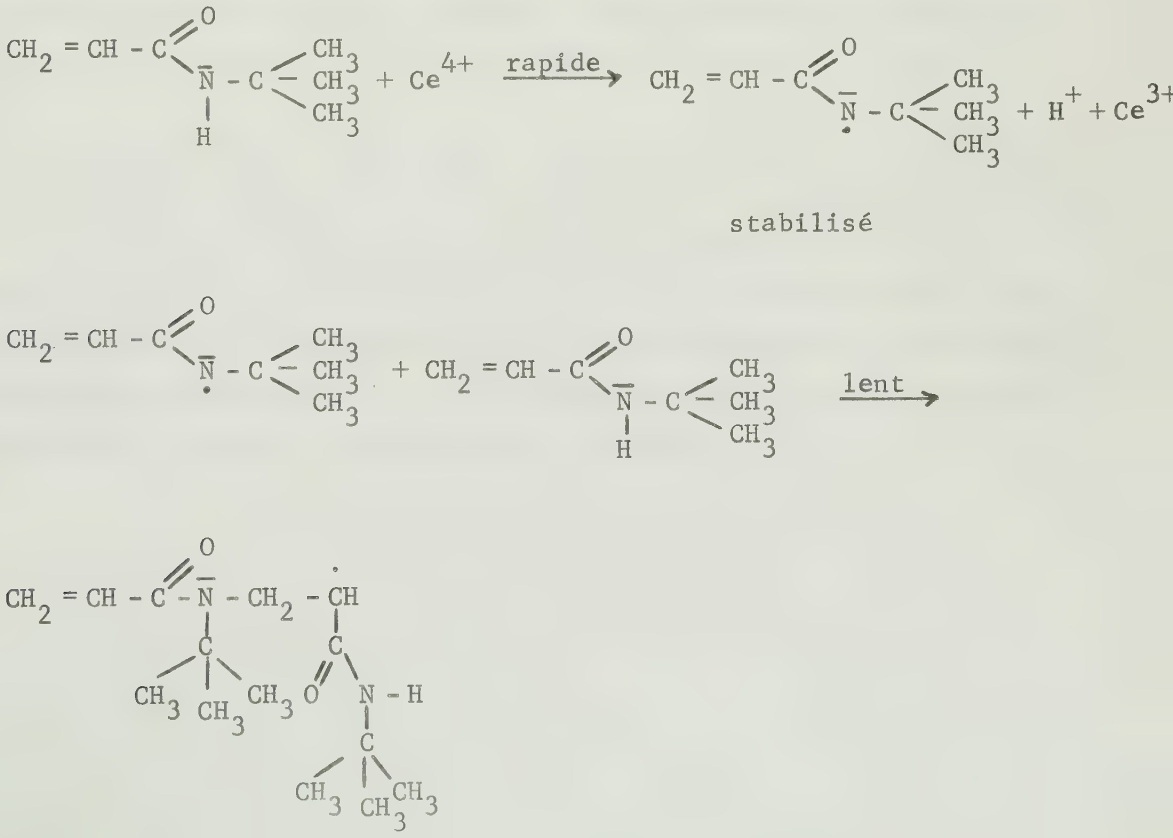
## 3.2. Homopolymérisation du N-tert. butanol

Etant donné la faible solubilité de ce monomère dans l'eau, l'étude ne peut être comparée directement à celle de l'homopolymérisation de l'acrylamide dans l'eau.

Il est probable que l'effet donneur important du groupement tertiobu tylacrylamide conduira à un enrichissement en électrons au niveau de l'azote, et à un relachement de la liaison N - H.

En dissolvant préalablement le monomère dans une très faible quantité de tertiobutanol et en ajoutant ensuite une quantité d'eau telle que la concentration en alcool soit réduite à 5 % en volume, il est possible d'éviter la précipitation du monomère et d'effectuer ainsi un amorçage en solution. Lorsque le sel cérique est ajouté, une décoloration immédiate a lieu et le polymère formé précipite. La réaction est lente à la température ordinaire. Au bout d'une heure de réaction, le rendement atteint 11 %.

La décoloration du Ce IV est très rapide mais le radical formé par oxydation du monomère est très certainement stabilisé grâce à la proximité du groupement tertiobutyle.



## 3.3. Choix du mécanisme

Les résultats précédents ne permettent pas de faire un choix entre les deux hypothèses du mécanisme de réaction.

Une information supplémentaire a pu être obtenue à propos de la première hypothèse.

Nous avons utilisé l'acétylacétone comme amorceur de la polymérisation de l'acrylonitrile en formant au préalable le complexe entre l'acétylacétone et le Ce(IV) ; l'acétylacétone $CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$ est en équilibre avec la forme tautomère suivante :

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$$

Le pourcentage des deux formes est connu. Il est relativement important (environ 85 % de forme tautomère).

Lorsqu'une solution de $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ est ajoutée à une émulsion d'acétylacétone, un complexe se forme immédiatement (reconnaissable à la coloration rouge foncé de l'émulsion). Cette coloration disparaît peu à peu ce qui laisse penser qu'il y a réduction du Ce(IV) en Ce(III).

Nous avons utilisé cette réaction pour amorcer la polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile en milieu aqueux. A une émulsion contenant le monomère et l'acétylacétone, on ajoute rapidement une solution de $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ ; un complexe rouge se forme et une décoloration rapide a lieu accompagnée d'un précipité de polyacrylonitrile. Le rendement de la réaction est environ dix fois plus important que lorsque l'on initie directement le polyacrylonitrile par le Ce(IV).

### Conclusion

Il semble que l'absence d'hydrogène sur l'azote empêche la formation d'un radical ; la présence d'un groupement donneur fort stabilise le radical formé et diminue la vitesse globale de polymérisation en diminuant la vitesse d'amorçage.

Nous pensons toutefois que l'existence d'une forme tautomère est très probable pour les dérivés de l'acrylamide. Cette forme tautomère, par réaction avec les ions cériques, est susceptible d'amorcer une réaction de polymérisation radicalaire.

## 4. HOMOPOLYMERISATION EN PRESENCE DE SUCRES REDUCTEURS

### 4.1. Glucose

Nous avons effectué un certain nombre d'expériences en utilisant le glucose comme réducteur vis à vis du Ce(IV). Le mécanisme de l'oxydation étant très mal connu, nous nous bornerons à admettre que lors de la réaction il y a formation de radicaux libres pouvant amorcer la polymérisation de monomères vinyliques.

### 4.2. Saccharose

Un certain nombre de résultats ont pu être obtenus en utilisant le saccharose à la place du glucose. Le passage d'un sucre à l'autre pouvant avoir une influence importante, nous avons jugé utile d'établir un plan d'expérience avant d'entamer une étude particulière concernant ces deux réducteurs.

## 4.3. Plan d'expérience 1

Les facteurs étudiés sont les suivants :

- type de sucre utilisé (A)
- concentration en acide (B)
- concentration en amorceur (C)

tableau 17

| | niveaux des facteurs | |
|---|---|---|
| | - | + |
| Sucre utilisé | Glucose | saccharose |
| $[H^+]$ | $10^{-4}$ | $10^{-3}$ |
| [A] | $10^{-3}$ | $8.10^{-3}$ |

M =

[sucre] = 50 g/l

t = 15'

θ = 25°C

S = eau

Le sucre est dissous dans l'eau ainsi que la monomère. Après barbotage d'azote désoxygéné, on ajoute l'amorceur avec la quantité d'acide nécessaire. La réaction est arrêtée par addition d'hydroquinone.

Le plan d'expérience a porté sur l'étude du rendement et de la viscosité.

Les résultats sont donnés par le tableau 18.

4.3.1. Rendement

tableau 18

| Effets principaux | Effet | Carré moyen |
|---|---|---|
| A | 2,20 | 0,605 |
| B | 7,70 | 7,40 * |
| C | -3,04 | 1,15 + |
| Interaction | | |
| AB | 1,28 | 0,21 |
| AC | -0,24 | 0,00 |
| BC | -6,64 | 5,51 * |
| ABC | +1,00 | 0,13 |

Toutes les interactions contenant A ont été groupées pour donner une estimation de la variance de l'erreur. En se basant ainsi sur 4 degrés de liberté, le facteur B ( $HNO_3$ ) peut être considéré comme très significatif ($P < 1$ %). De même l'interaction BC est également très significative ($[A] - [H^+]$) ($P < 1$ %). Le facteur C ($[A]$) est très probablement significatif ($P < 5$ %).

Conclusion

On peut donc admettre, en résumé, que les facteurs suivants influenceront le rendement de la réaction dans l'ordre décroissant de leur importance.

- $[H^+]$ facteur dont l'effet est positif
- interaction $[Ce^{4+}] - [H^+]$ dont l'effet est négatif
- $[Ce^{4+}]$ facteur dont l'effet négatif est le plus faible.

Il semble que du point de vue du rendement le type de sucre utilisé n'est pas important. (Il faut noter que la concentration en groupement diol ne varie pas lorsque l'on passe d'un sucre à l'autre en conservant la concentration massique).

La même étude a donné d'autres résultats intéressants en ce qui concerne la viscosité des polymères obtenus.

Résultats (tableau 19)

4.3.2. Viscosité

tableau 19

| Effets principaux | Effet | Carré moyen |
|---|---|---|
| A | 1,7 | 0,36 |
| B | -0,6 | 0,045 |
| C | -4,80 | 2,8 * |
| Interactions | | |
| AB | -0,96 | 0,12 |
| AC | -2,94 | 1,00 |
| BC | +0,40 | 0,02 |
| ABC | +0,04 | 0,000 |

En utilisant une estimation basée sur 3 degrés de liberté (on confond les interactions AB, BC et ABC) ; on peut considérer comme très significatif le facteur C* [A] (P < 1 %) ; comme significative l'interaction A-C (type de sucre) - [A] et comme probablement significatif le facteur A (type de sucre utilisé).

Conclusion

Dans l'ordre décroissant de leur importance, les facteurs suivants sont significatifs :

- $[Ce^{4+}]$ dont l'effet est négatif
- Interaction sucre - $[Ce^{4+}]$ dont l'effet est négatif
- Le type de sucre utilisé (effet positif) qui a une importance relativement faible.

Remarque

Si on remplace les valeurs des viscosités par la valeur correspondante de $\overline{M_n}$ (masse moyenne en nombre) l'ordre d'importance est préservé mais les écarts sont diminués, de telle façon que l'on peut considérer les trois résultats précédents comme ayant à peu près la même importance du point de vue des masses moyennes en nombre

## 5. ETUDE DES PRINCIPAUX FACTEURS

### 5.1. Influence de l'acidité du milieu

Nous analysons, dans le tableau 20 les résultats obtenus pour différentes valeurs de la concentration en acide, sur la polymérisation de l'acrylamide en présence de glucose.

$\Theta = 25°C$

$[A] = 10^{-3}$

$[M] = 0,423$

S = eau

t réaction = 30 mn

[glucose] = 30 g/l

tableau 20

| $[H^+]$ | $\rho$ % | $[\eta]$ dl/g |
|---|---|---|
| $10^{-4}$ | 60 | |
| $10^{-3}$ | 70 | |
| $2.10^{-3}$ | 85 | |
| $4.10^{-3}$ | 40 | |
| $7.10^{-3}$ | 13 | |

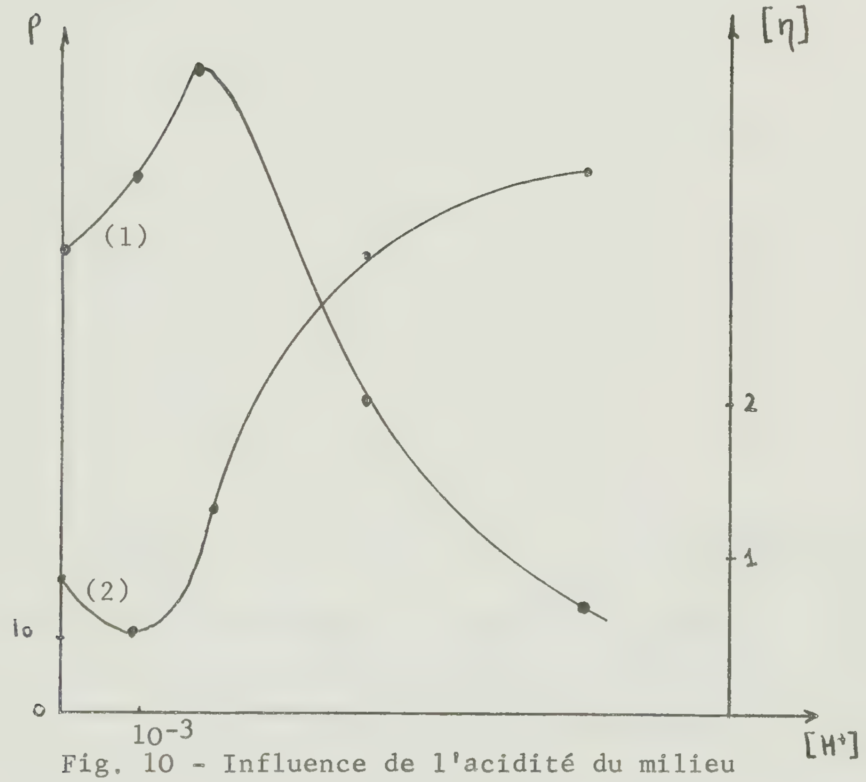



Fig. 10 - Influence de l'acidité du milieu

(1) $\rho = f(H^+)$

(2) $[\eta] = g(H^+)$

La courbe obtenue diffère beaucoup de celle de l'homopolymérisation de l'acrylamide. Comme nous l'avions remarqué dans le plan d'expérience, dans la zone de concentration $10^{-4}$ - $10^{-3}$ mole.$l^{-1}$ l'effet du facteur $H^+$ est positif ; il tend donc à augmenter le rendement de la réaction, et ceci bien évidemment en défavorisant la réaction d'homopolymérisation en l'absence de glucose.

La superposition des deux courbes permet d'ailleurs de rendre compte de cette différence.

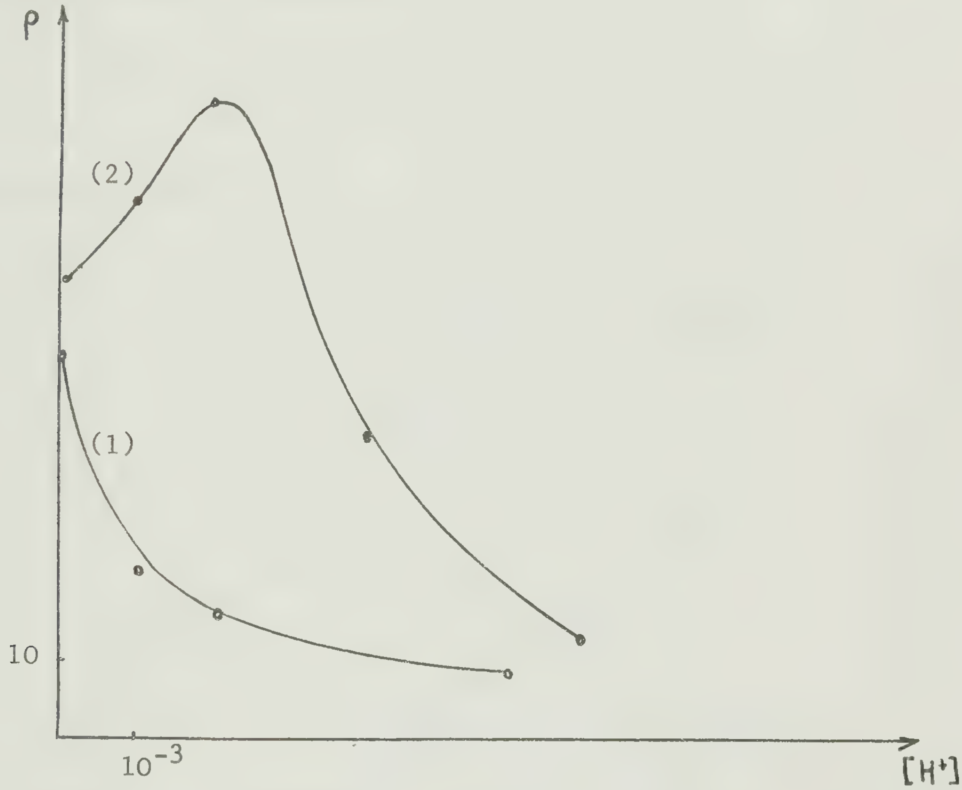



Fig. 11 - Influence de l'acidité du milieu
(1) En l'absence de glucose
(2) En présence de glucose

Cette différence est attribuée à un mécanisme différent lors de la réaction d'amorçage. Dans le cas de l'amorçage en présence de glucose, l'augmentation de rendement peut s'expliquer par un pouvoir oxydant accru des ions Ce(IV). A l'augmentation du rendement due à la présence de glucose, se superpose, pour les valeurs plus importantes de la concentration en

acide, un phénomène de transfert qui a pour conséquence une forte diminution de rendement.

### 5.2. Influence de la durée de la polymérisation

tableau 21

$\theta = 25°C$

$[A] = 10^{-3}$

$[M] = 0{,}423$

S = eau

[glucose] = 30 g/l

$[H^+] = 2.10^{-3}$

| t mn | % |
|---|---|
| 1 | 39 |
| 2 | 58 |
| 4 | 75 |
| 6 | 87 |
| 8 | 94 |
| 10 | 96 |

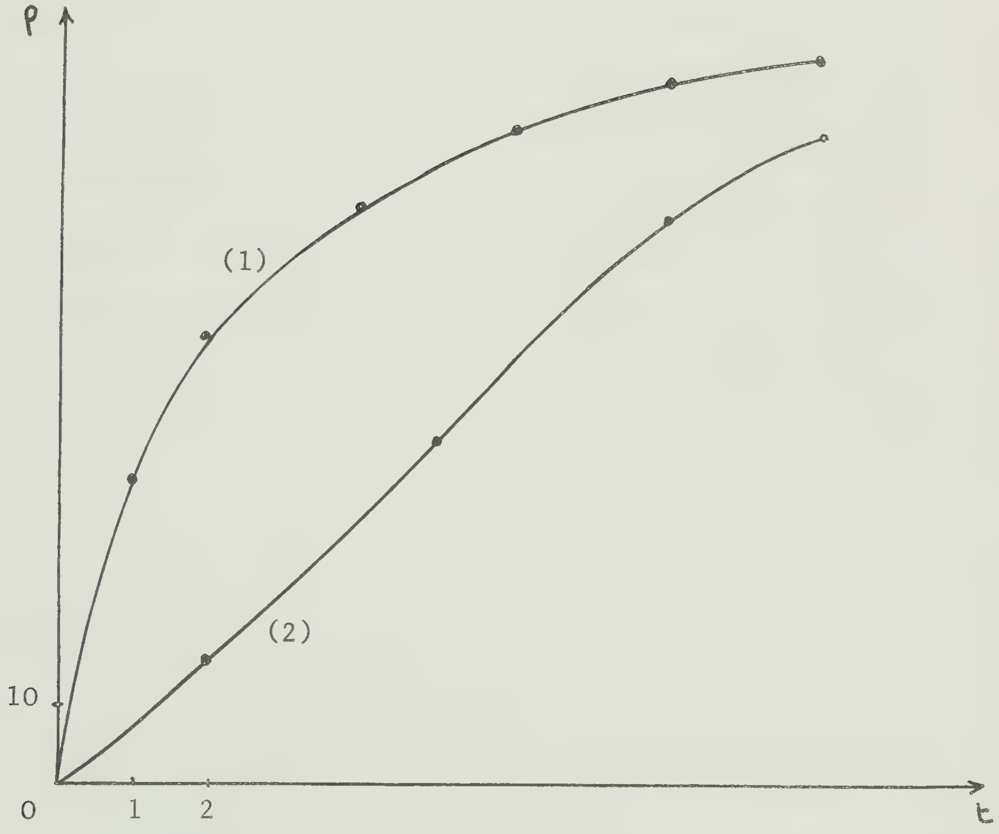



Fig. 12 - Influence de la durée de la polymérisation

$\rho = f(t)$ (1) En présence de glucose

(2) En absence de glucose

La courbe de rendement en fonction du temps de polymérisation en présence de glucose est comparée à la courbe obtenue en l'absence de glucose (fig. 12). On voit très nettement que la pente à l'origine est très différente pour les deux courbes. L'homopolymérisation amorcée en présence de glucose a une vitesse initiale de polymérisation beaucoup plus grande que l'homopolymérisation seule. Ceci est probablement dû à une vitesse d'amorçage beaucoup plus grande. Il est intéressant de noter que l'on peut ainsi, en choisissant convenablement la durée de polymérisation, favoriser la réaction sur le glucose par rapport à l'homopolymérisation. Ce résultat que l'on combinera avec d'autres, permettra de déterminer les conditions optimum dans lesquelles on peut éviter l'homopolymérisation.

## 5.3. Influence de la concentration en monomère

Dans le cas de l'amorçage en présence de glucose, le rendement ne varie pas en fonction de la concentration en monomère.

tableau 22

$[H^+] = 4.10^{-3}$

$\theta = 20°C$

$[A] = 2.10^{-3}$

$[glucose] = 30$ g/l

t = 2 mn

| $[M]$ mole.$l^{-1}$ | $\rho$ % |
|---|---|
| 0,282 | 30 |
| 0,423 | 30 |
| 0,846 | 28 |
| 0,907 | 29 |

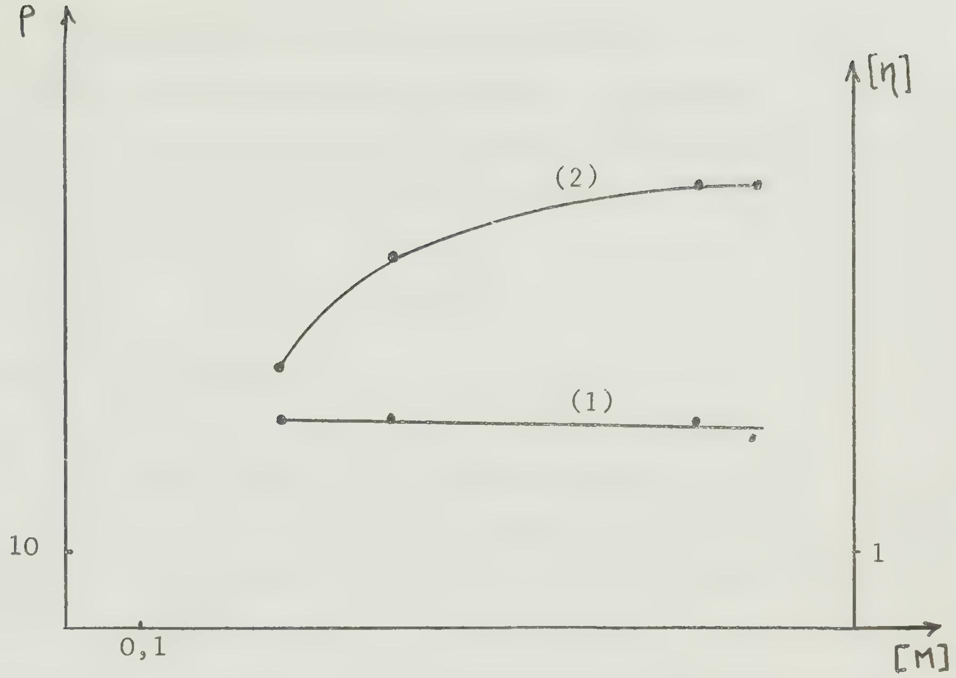



Fig. 13 - Influence de la concentration en monomère

(1) $\rho = f([M])$

(2) $[\eta] = f([M])$

Le rendement est constant quand la concentration en acrylamide varie. Si nous traçons la courbe donnant la masse de polymère obtenu après une réaction de 2 mn en fonction de la concentration de monomère au départ, nous obtenons une droite (fig. 14)

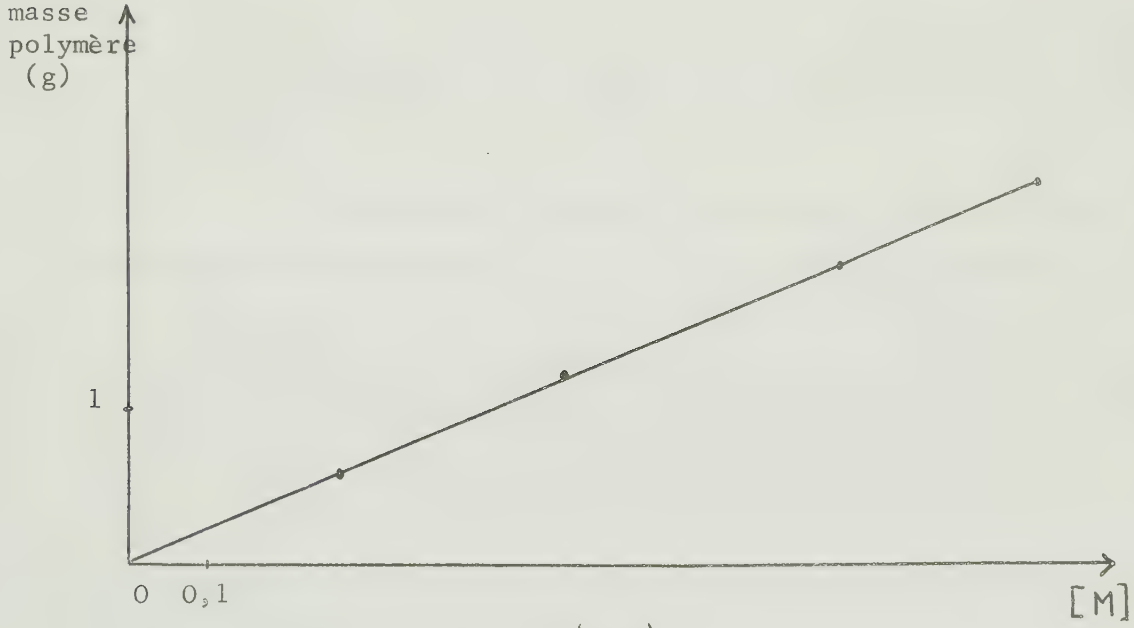



Fig. 14 - $m = f([M])$

La polymérisation ayant été arrêtée au bout de 10 mn dans chaque cas, la masse obtenue divisée par le temps représente une vitesse globale de polymérisation. Cette vitesse de polymérisation varie linéairement avec la concentration en monomère ce qui est en accord avec la formule de la vitesse de propagation.

$$V_p = k \, [M] \, [P.]$$

[P.] étant la concentration en espèces actives

Il apparaît que pour une même quantité de glucose, la concentration en espèces actives soit une constante ce qui est en accord avec l'hypothèse de l'amorçage du glucose préférentiellement à celui de l'acrylamide.

En présence d'acrylamide seul le rendement varie avec la concentration en monomère ce qui est en accord avec le fait que non seulement la concentration en monomère varie, mais également la concentration en espèces actives (qui est très probablement une fonction simple de la concentration en monomère).

## 6. POLYMERISATION DE L'ACRYLONITRILE PAR AMORCAGE PAR UN COMPLEXE GLUCOSE - Ce (IV)

Ces travaux sont effectués actuellement dans le laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'I.N.S.C.I.R. par M. CHAMPENOIS (65)

L'amorçage de la polymérisation de l'acrylonitrile est effectué à partir d'un complexe glucose - Ce IV par l'intermédiaire d'acrylamide. On peut ici parler de prépolymérisation de l'acrylamide.

A un mélange de glucose et d'acrylamide est ajoutée une solution de sel de Ce IV; un début de polymérisation est observé et l'acrylonitrile est ajouté à l'ensemble après un temps plus ou moins long.

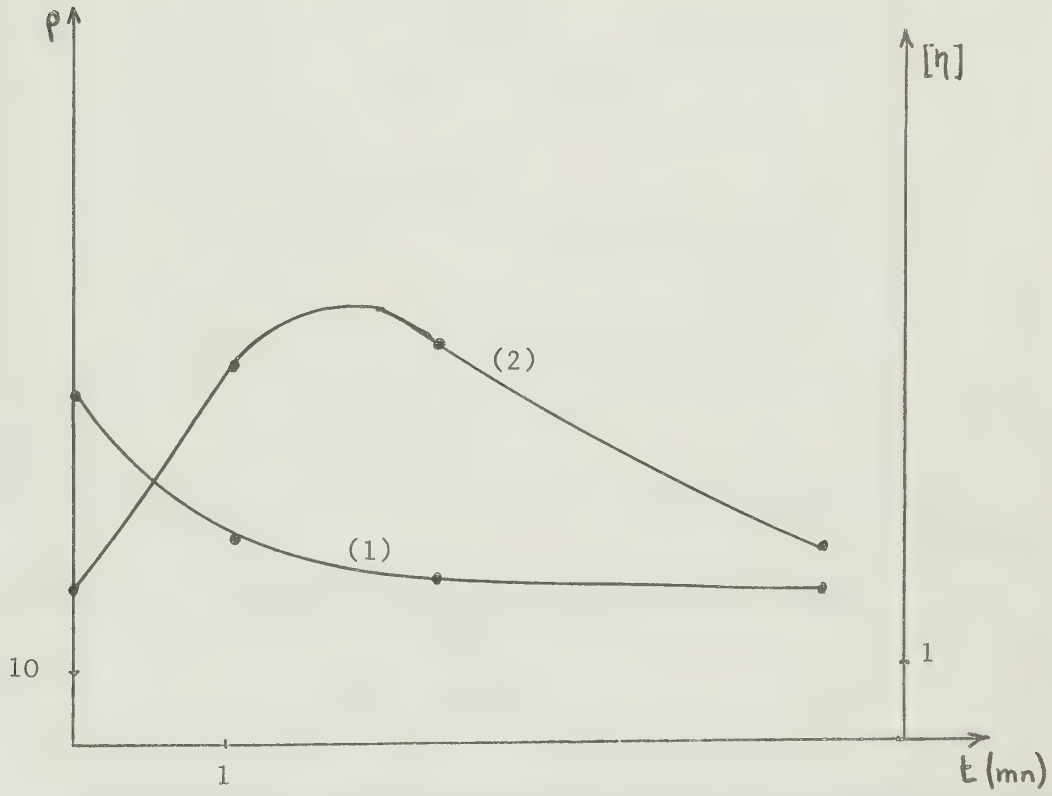



Fig. 15 - Influence du temps de prépolymérisation
(1) $\rho = f(t)$
(2) $[\eta] = f(t)$

Si on laisse se poursuivre trop longtemps la "prépolymérisation" un certain nombre de chaînes se terminent et ne peuvent plus amorcer la polymérisation de l'acrylonitrile.

Pour un temps de prépolymérisation constant (1 mn) les variations du rendement en fonction de la concentration en amorceur sont représentées graphiquement par une droite dans la zone des faibles valeurs de concentrations en Ce IV.

Fig. 16 - Influence de la concentration en amorceur

(1) $\rho = f([Ce^{4+}])$

(2) $[\eta] = f([Ce^{4+}])$

Le principal intérêt de ce type d'amorçage est de permettre la polymérisation de l'acrylonitrile à température ordinaire avec un assez bon rendement en un temps relativement court ($t < 1$ h). (fig. 17)

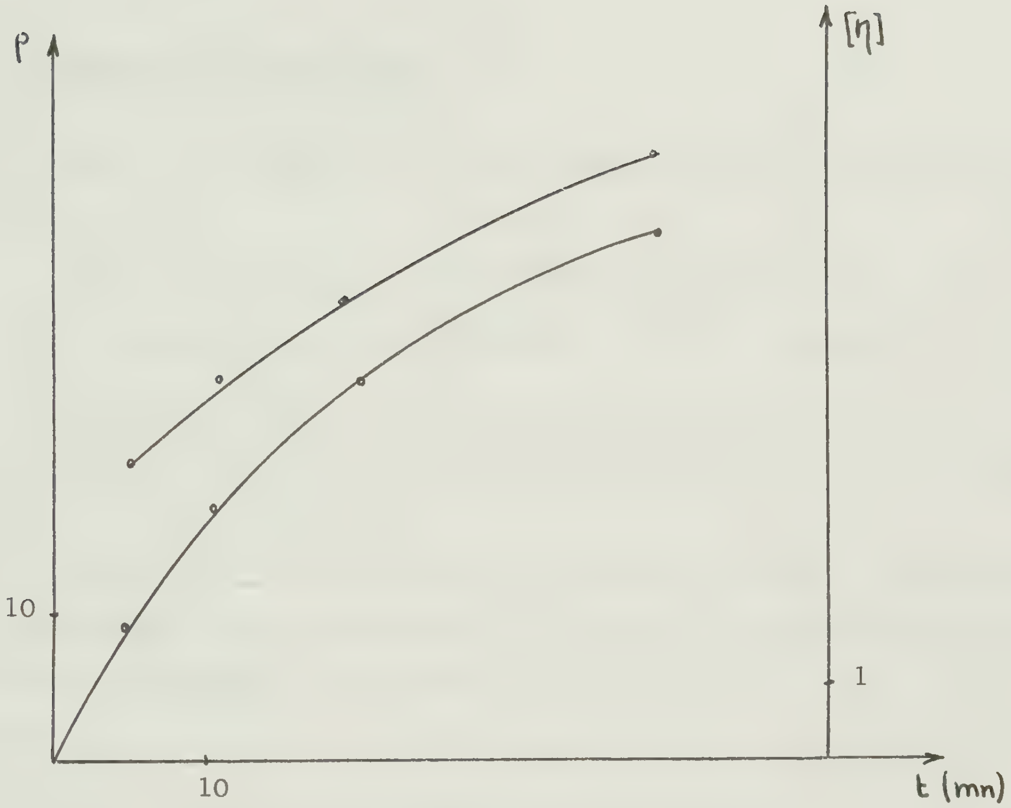



Fig. 17 - Influence du temps de réaction total

(1) $\rho = f(t)$

(2) $[\eta] = f(t)$

On observe une augmentation rapide de la viscosité lorsque t $<$ 5 mn car il y a principalement polymérisation de l'acrylamide dans ce cas là, le monomère acrylamide étant plus réactif.

## 7. GREFFAGE DU SACCHAROSE

### 7.1. Vitesse de polymérisation

Pour le plan d'expérience n°II nous avons pu montrer que le type de sucre utilisé avait probablement de l'importance en ce qui concerne la longueur des chaînes de polymère.

## 7.2. Hypothèse de mécanisme

Nous avons effectué deux types de polymérisation en présence des deux sucres :

Polymérisation 1 : en présence de 3 g de glucose

Polymérisation 2 : en présence de 3 g de saccharose.

Toutes les autres conditions étant égales par ailleurs, nous sommes en présence de la même quantité de fonctions diols dans les deux cas.

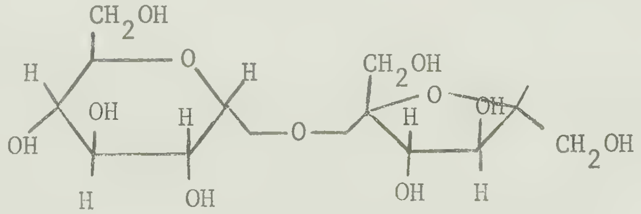
La loi de viscosité étant $[\eta] = K\ M^{\alpha}$ avec $\alpha = 0,66$ dans l'eau à 20°C, nous pensons que le saccharose n'introduira pas de facteur perturbateur du volume hydrodynamique de la chaîne.

tableau 23

| sucre | rendement polym. % | masse $\overline{M_n}$ |
|---|---|---|
| glucose | 52 | 14 000 |
| saccharose | 53 | 28 600 |

Ces résultats conduisent naturellement à penser que le saccharose a pu donner naissance à deux chaînes de polyacrylamide ; le saccharose constituant ainsi le "maillon" reliant ces deux chaînes ; étant donné l'existence d'un pont oxygène dans la molécule de saccharose, il subsiste un doute quant à l'attaque possible entre les deux cycles avec coupure du cycle.

Saccharose



Lorsque l'on hydrolyse le polymère obtenu en 2) on provoque une coupure du pont oxygène et on libère ainsi les deux chaînes de polymère. La masse obtenue est en effet à peu de choses près la moitié de celle calculée avant l'hydrolyse.

tableau 24

| | |
|---|---|
| avant hydrolyse | 28 600 |
| après hydrolyse | 12 000 |

On peut donc en conclure que la réaction s'effectue sur les deux cycles avec une vitesse comparable.

D'autre part, nous pensons, d'après ces résultats, que les extrêmités hémiacétal du glucose ne sont pas essentielles à la réaction de greffage.

# V - GREFFAGE DE LA CELLULOSE

# 1. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PRODUITS CELLULOSIQUES GREFFES

## 1.1. Synthèse de pâte greffée

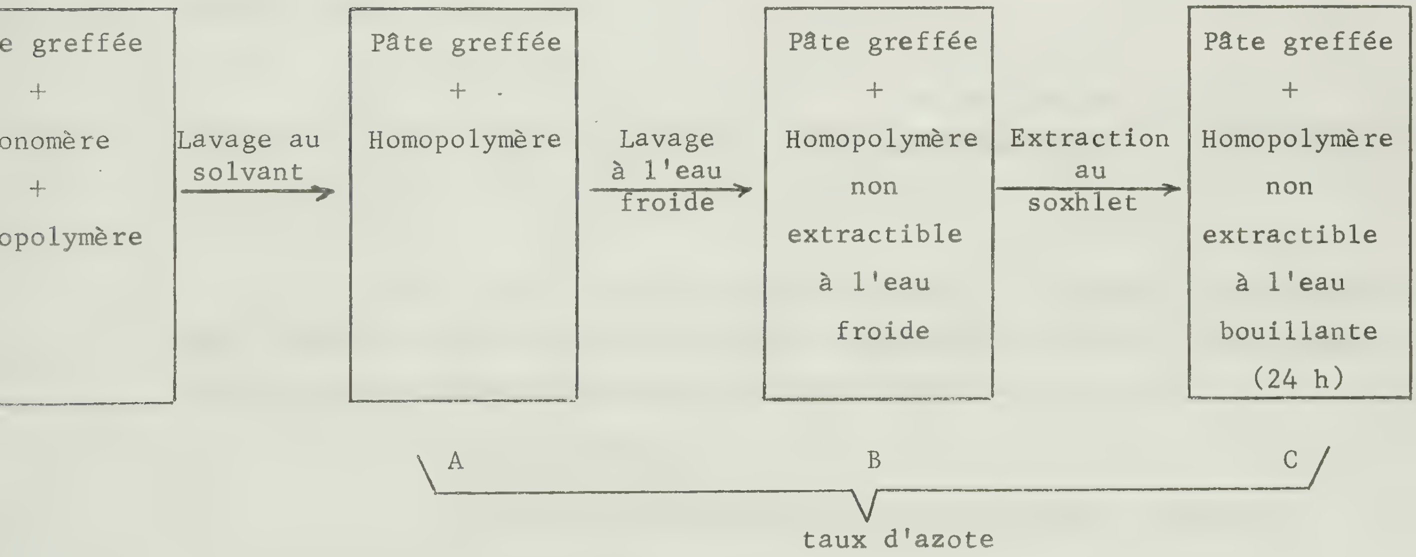
Nous donnerons ici le principe général des synthèses utilisées dans notre travail;

La pâte à greffer est dispersée dans un solvant à l'aide d'un "mixer" Waring-Blendor pendant 15 s. Cette pâte est ensuite placée dans un réacteur avec la quantité de solvant nécessaire à la réaction de greffage en même temps que le monomère. On effectue le dégazage de la solution par barbotage pendant 30 mn d'argon U désoxygéné. On ajoute à l'ensemble, l'amorceur en solution dans l'acide nitrique.

La réaction est arrêtée par addition d'hydroquinone.

## 1.2. Elimination de l'homopolymère formé

Le plus souvent, le schéma suivant a été utilisé :




Le produit C sera considéré comme un produit greffé.

## 1.3. Dosage d'azote

Pour les taux d'azote élevés les dosages ont été effectués sur un appareil courant de microanalyse.

Pour les taux d'azote faibles ($0 < \% N < 5$) on a recours à la méthode dite "semi-micro Kjeldahl".

Les formules permettant de calculer les taux de greffage en fonction du pourcentage d'azote sont (pour l'acrylamide) :

$$\% g = \frac{\Delta m}{m_o} \qquad \% g = \frac{100 \times (\% N)}{19{,}4 - (\% N)}$$

$\Delta m$ : masse de polyacrylamide fixée

$m_o$ : masse de pâte au départ

## 1.4. Etude de la répartition en masse du polymère greffé

### 1.4.1. Hydrolyse du squelette cellulosique

Nous utilisons ici une partie de la méthode décrite par NEIMO et SIHTOLA (49).

On hydrolyse la cellulose dans l'acide sulfurique concentré à 72 % ; cet acide permet d'hydrolyser la cellulose sans hydrolyser les ramifications. Cette opération est conduite à température ambiante.

Au bout de 3 h l'hydrolyse est terminée et le produit est complètement dissous. On dilue le produit avec une quantité importante d'eau ; nous nous trouvons alors en présence des produits dissous suivants :

- acide sulfurique
- produits cellulosiques hydrolysés solubles (glucose)
- polyacrylamide

En vue d'une étude de répartition des masses molaires, il faut éliminer l'acide sulfurique en excès et les produits cellulosiques hydrolysés (courtes chaînes solubles).

### 1.4.2. Elimination de l'acide en excès

Le principe est simple ; il consiste à faire passer la solution sur une résine échangeuse d'ions AMBERLITE IR45 ($OH^-$) préalablement modifiée au carbonate.

### 1.4.3. Elimination des produits hydrolysés

Deux possibilités s'offrent à nous pour éliminer ces composés constitués de chaînes courtes. La méthode utilisée par NEIMO et SIHTOLA ne nous a pas semblé suffisante car elle consiste à éliminer les courtes chaînes par passage sur un gel de silice (SEPHADEX G25) qui élimine de la même façon les courtes chaînes de polyacrylamide.

Nous avons jugé utile d'introduire deux méthodes très différentes d'efficacité comparable.

#### Première méthode :

Utilisation d'un enzyme : glucose oxydase

On agite la solution précédente avec un enzyme fixé sur un support inerte (polymère ou brique). Cet enzyme est constitué de glucose oxydase 1,4 U/mg (MERCK) avec une impureté (catalase) ; en présence de glucose et d'oxygène il y a transformation du glucose en acide gluconique.

$$\text{glucose} + O_2 \xrightarrow{\text{enzyme}} \text{D. glucono-}\delta\text{-lactone} + H_2O_2 \longrightarrow \text{acide gluconique}$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{catalase}} 1/2\ H_2O + 1/4\ O_2$$

Cette réaction doit être conduite à température ambiante à un pH rigoureusement compris entre 6,3 et 6,8.

La réaction, pour une concentration de $10^{-2}$ mole/l de glucose, dure environ 7 h.

L'élimination de l'acide gluconique s'effectue par échange d'ion (AMBERLITE IR-45 (OH)).

En général nous avons pu constater que le glucose n'était qu'incomplètement éliminé de cette façon, certaines formes de produits d'hydrolyse étant très certainement inattaquables par l'enzyme.

Dans certains cas nous avons jugé préférable d'utiliser la seconde méthode qui est plus courante.

Deuxième méthode :

Dialyse

Il s'agit d'éliminer les petites molécules (jusqu'aux dimères) en solution après passage sur la résine, par dialyse simple dans des sachets d'acétate de cellulose conditionnés par lavages successifs à l'eau et à l'hydrogénocarbonate de sodium (1 %).

L'élimination complète demande environ 24 h à température ambiante. Nous avons pu vérifier par un test analytique que le glucose et autres produits d'hydrolyse ont été complètement éliminés (test à l'anthrone).

### 1.5. Etude de la répartition des greffons en fonction de leurs masses molaires

Après les différents traitements, il ne reste dans la solution, que du polyacrylamide que l'on peut étudier soit par viscosimétrie, soit par passage en G.P.C. analytique (chromatographie sur gel perméable).

### 1.5.1. Viscosimétrie

Les viscosités sont comme précédemment déterminées à l'aide d'un viscosimètre Ostwald à 25°C dans l'eau.

La viscosité intrinsèque permet d'atteindre la valeur $\overline{M_n}$ (masse moyenne en nombre), cette valeur ne nous a pas semblé suffisante car elle n'amène aucun renseignement sur la distribution en masse des greffons (elle est très large), c'est pourquoi une étude en chromatographie solide-liquide était nécessaire.

### 1.5.2. Chromatographie sur gel perméable

Cette méthode nous a permis d'avoir un ordre de grandeur de la polydispersité des produits greffés, et principalement d'avoir l'allure des courbes de répartition avec dans tous les cas, la masse molaire du "pic" observé. Les mesures ont été effectuées dans l'eau sur un appareil analytique de WATERS ASSOCIATES.

Nous avons utilisé un étalonnage en Log M = f($V_e$) où M est la masse moléculaire d'échantillons étalons dextrans et $V_e$ le volume d'élution.

Il est évident que dans ces conditions, le polymère étudié étant d'une nature chimique différente de celle des étalons, les valeurs de masses molaires ne sont pas exactes.

Dans la pratique, on divise le chromatogramme en bandes correspondant à différents volumes d'élution (donc à différentes masses moléculaires $M_i$) ; la distance entre la ligne de base et le tracé du chromatogramme est proportionnelle à $C_i$ et on a :

$$\overline{M_n} = \frac{\sum h_i}{\sum h_i/M_i} \qquad \text{et} \qquad \overline{M_w} = \frac{\sum h_i \; M_i}{\sum h_i}$$

En utilisant un étalonnage en Log $[\eta]$ M = $f(V_e)$ où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque, nous avons pu obtenir une valeur de la masse molaire des échantillons en sommet de pic.

1.6. Analyse thermique différentielle

Les études de caractéristiques thermiques que nous avons réalisées dans ce travail, ont été effectuées à l'aide de l'appareil DU PONT 900 équipé de la cellule de mesure type D.S.C.

L'utilisation de l'appareil en analyse thermique différentielle permet d'obtenir graphiquement la différence T entre les deux capsules (échantillon-référence) en fonction de la température de la capsule contenant l'échantillon.

Dans tous les cas, on a utilisé une vitesse de montée en température de 20°C.$mn^{-1}$ et une échelle de 0,2°C $inch^{-1}$ pour l'axe T.

Les quantités d'échantillon utilisées ont toujours été comprises entre 5 et 20 mg et la référence a toujours été constituée d'une capsule vide identique à celle de l'échantillon.

1.7. Analyse thermogravimétrique

Dans certains cas des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un accessoire de l'appareil DU PONT précédent.

La montée en température s'effectue de la même façon que pour les analyses thermiques différentielles.

### 1.8. Dilatométrie

Nous avons également utilisé, pour certains produits, l'accessoire de dilatométrie DU PONT ; la mesure de dilatation est enregistrée par une sonde en quartz posée sur l'échantillon. Il est possible de lester la sonde avec des masses marquées permettant des mesures plus ou moins sensibles. Il est nécessaire de préparer un échantillon ayant deux faces opposées planes.

## 2. PREUVE DE GREFFAGE

Nous n'avons pu trouver dans la littérature beaucoup d'exemples où la preuve du greffage a pu être faite de façon certaine ; aucune mesure physique (spectrographie infra-rouge, analyse thermique différentielle) ne s'est révélée suffisamment précise pour mettre en évidence une liaison chimique entre le squelette cellulosique et le polyacrylamide.

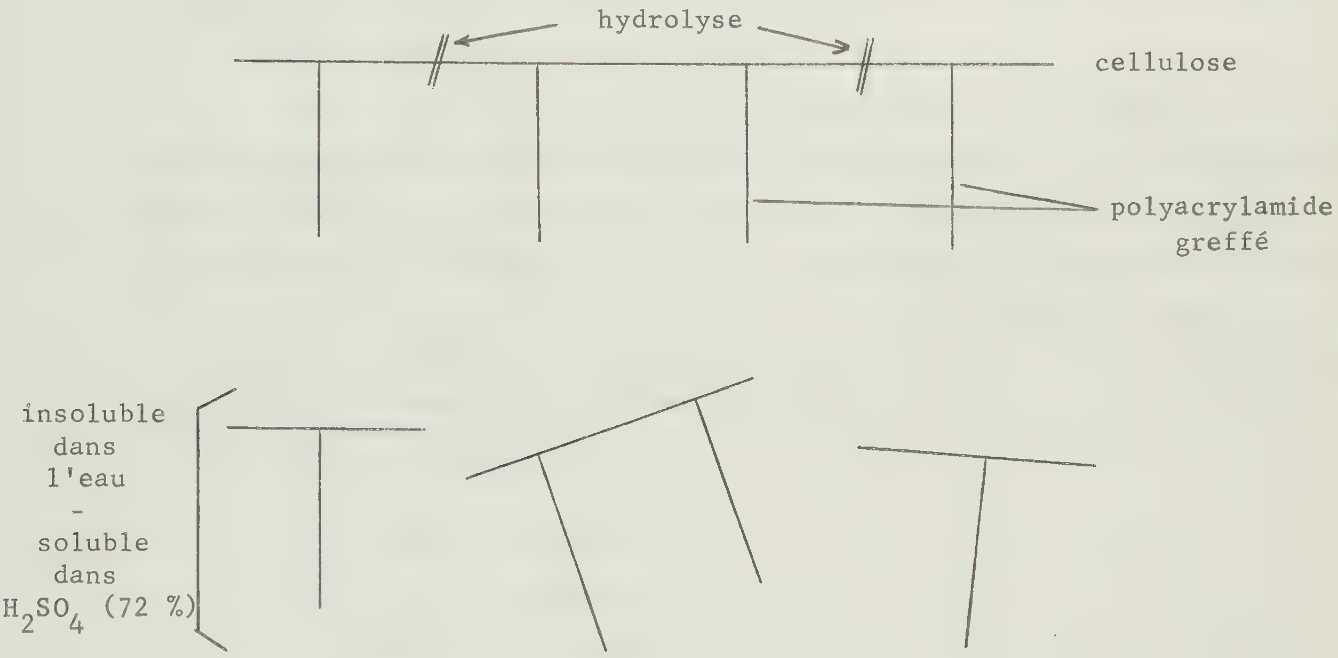
Nous avons mis au point une méthode permettant d'avoir la certitude qu'une liaison existe.

### 2.1. Hydrolyse ménagée d'une pâte greffée

Lors de l'hydrolyse d'une pâte greffée (voir paragraphe correspondant) les chaînes cellulosiques sont coupées au niveau du pont oxygène d'une façon que l'on peut considérer comme à peu près arbitraire. Si l'on arrête l'hydrolyse au moment où toute la pâte greffée est dissoute, on peut penser que les chaînes non liées ne sont plus "enfermées" dans les interstices des fibres. L'addition d'eau ne doit, par conséquent, pas produire de reprécipitation de ces polyacrylamides non greffés. Par addition d'eau, il y a reprécipitation d'une grande quantité de courtes chaînes cellulosiques (environ 3 motifs et plus) qui ont donc la propriété d'être solubles dans l'acide sulfurique à 72 % et insolubles dans l'eau.

De nombreux lavages à l'eau chaude ont été effectués et le composé obtenu présente en spectrographie infra-rouge les pics caractéristiques de la présence de polyacrylamide. Ce composé est donc considéré comme effectivement greffé et entraîné dans la précipitation par la partie cellulosique insoluble.

Le schéma qui a été suivi est donc le suivant :




Il est impossible de faire un dosage de la quantité de produit greffé car il est difficile de fixer le degré d'hydrolyse du composé cellulosique.

# 3. ETUDE EXPERIMENTALE DES CONDITIONS DE GREFFAGE

## 3.1. Le solvant

Le solvant le plus couramment utilisé dans l'industrie papetière est l'eau ; il est par conséquent souhaitable de conduire les réactions de greffage dans ce milieu.

Nous avons pu voir, dans la première partie, que toutes les réactions de greffage en milieu aqueux s'accompagnaient de la formation d'une quantité importante d'homopolymère. Nous avons remarqué que ceci est dû principalement à l'attaque par le Ce IV du monomère et aux diverses réactions de transfert. Afin de limiter la formation de l'homopolymère il est intéressant de travailler en milieu mélange de solvants. Les caractéristiques de ce solvant doivent être établies de la façon suivante :

- miscible à l'eau
- non-agent de transfert
- solvant du monomère
- précipitant du polymère
- solvant de l'amorceur
- non réducteur.

Ces conditions quoique nombreuses, sont nécessaires au bon développement d'une réaction de greffage.

### 3.1.1. Miscibilité à l'eau

Cette condition a été rendue nécessaire pour éviter de rendre trop complexe l'étude de la réaction. Deux phases sont déjà en présence : la cellulose (solide) et l'eau ; ajouter une troisième phase donnerait des résultats difficiles à interpréter.

Nous sommes donc limités aux séries de composés suivants :

- alcools
- cétones
- amides
- acides
- amines

dans les cas les plus courants.

3.1.2. Non agent de transfert

Cette condition est très importante car il faut, pour que la réaction puisse être rentable, éviter la formation d'homopolymère. Le transfert est une des causes de la formation d'homopolymère.

Il faut éliminer les composés possédant des atomes d'hydrogène mobiles ; soit les acides, les amides primaires et les amines primaires et secondaires, alcools primaires et secondaires.

3.1.3. Solvant du monomère

L'acrylamide est très soluble dans de nombreux composés susceptibles de donner lieu à la formation de liaison hydrogène.

3.1.4. Précipitant du polymère

Le polymère n'est soluble que dans l'eau et parfois la morpholine ; aucun composé n'est éliminé par cette condition.

3.1.5. Solvant de l'amorceur

Le nitrate d'ammonium et de cérium (IV) forme des complexes avec de nombreux composés. Il est donc "soluble" dans les alcools, les amines, les acides, les cétones.

### 3.1.6. Non réducteur

Cette dernière condition est la plus difficile à réaliser car la formation d'un complexe avec le Ce IV conduit en général à une oxydation du composé organique.

Tous les composés sont réduits, au bout d'un temps plus ou moins long, par les ions $Ce^{4+}$. Nous ne garderons, pour cette raison, que les composés ayant une réactivité faible vis à vis de l'amorceur.

Les deux composés satisfaisant au mieux aux diverses conditions sont :

a) l'acétone

b) le tertiobutanol.

L'étude de l'acétone n'a pas été poursuivie car les résultats sont moins bons que dans le cas du tertiobutanol.

Signalons que les variations sont les mêmes et que les résultats peuvent être interprétés de la même manière.

Conclusion

La méthode mise au point concerne donc toutes les réactions de greffage de la cellulose en milieu mélange de solvant eau/tertiobutanol.

Remarque

L'addition de Ce IV à une solution aqueuse de tertiobutanol conduit à la formation d'un complexe de coloration rouge vif, entre un ion $Ce^{4+}$ et une molécule d'alcool.

L'oxydation a lieu très lentement et sa vitesse est négligeable par rapport à la vitesse d'oxydation d'une molécule telle que le glucose par exemple.

3.2. Homopolymérisation de l'acrylamide

Nous avons pu vérifier que l'homopolymérisation de l'acrylamide n'avait pas lieu dans un milieu riche en alcool (fig. 18).

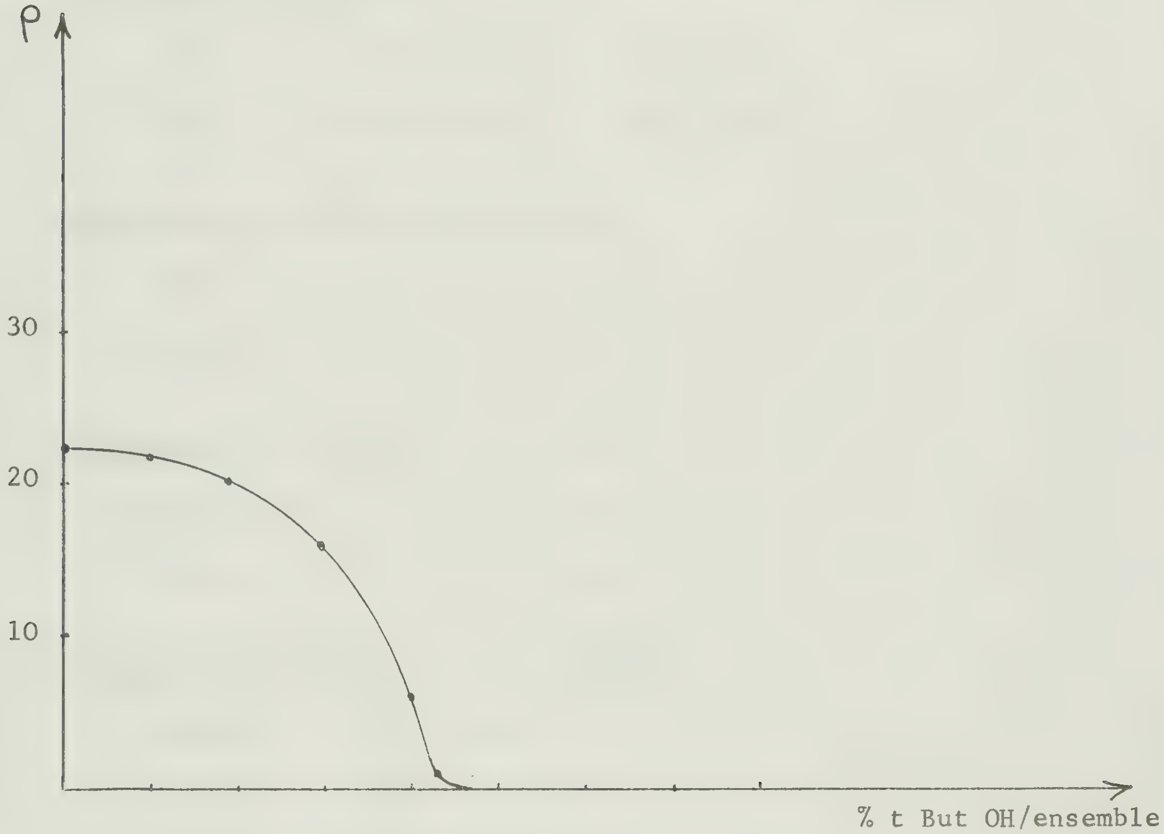



Fig. 18 - Homopolymérisation
$\rho$ = f(% alcool)

3.3. Plan d'expérience

L'étude de 7 paramètres en 16 expériences permet de dégager l'effet de chaque paramètre sur le résultat que l'on recherche, les interactions d'ordre 2 sont confondues trois par trois.

Dans ce plan d'expérience les paramètres suivants ont pu être étudiés.

Paramètre A (type de pâte)

niveau - pâte de kraft blanchi (feuillus) cellulose d'Aquitaine

niveau + pâte au bisulfite blanchie de résineux

Paramètre B (% d'alcool)

niveau - 60 % d'alcool 40 % d'eau

niveau + 80 % d'alcool 20 % d'eau

Paramètre C : concentration en pâte

niveau - 30 g/l

niveau + 60 g/l

Paramètre D : concentration en acide

niveau - $H^+ = 3.10^{-3}$ ion g/l

niveau + $H^+ = 10^{-2}$ ion g/l

Paramètre E : concentration en amorceur

niveau - $Ce^{4+} = 10^{-3}$

niveau + $Ce^{4+} = 2,5.10^{-3}$

Paramètre F : concentration en monomère

niveau - 10 g/l

niveau + 60 g/l

Paramètre G : durée de la réaction

niveau - 5 mn

niveau + 30 mn.

Dans ce plan d'expérience nous avons principalement essayé de dégager l'influence des principaux paramètres : sur le taux de greffage (% polymère par rapport à la cellulose) et sur le pourcentage d'homopolymère par rapport à la masse de polymère greffé.

Résultats taux de greffage

| Facteurs principaux | Effet |
|---|---|
| A | +9,8 + |
| B | -0,3 |
| C | -1 |
| D | -1,2 |
| E | -2,8 |
| F | +21,2 * |
| G | +12,7 * |

| Interaction | Effet | |
|---|---|---|
| CD + BE + FG | +9,9 + | |
| AE + DF + CG | -0,9 | moyenne des carrés 4,0 (AE + DF + CG à BD + CE + AG) |
| AD + EF + BG | -3 | |
| AC + BF + EG | 0 | |
| AB + CF + DG | -1,5 | |
| BD + CE + AG | 2,7 | |
| BC + DE + AF | 7,6 | |

L'importance très grande des durées de réaction et des concentrations en monomères étaient à prévoir. L'importance relative du type de pâte utilisée était moins évidente. On peut noter la faible importance du pourcentage d'alcool ainsi que des autres paramètres de la réaction.

Dans ce plan d'expérience nous avons principalement essayé de dégager l'influence des principaux paramètres : sur le taux de greffage (% polymère par rapport à la cellulose) et sur le pourcentage d'homopolymère par rapport à la masse de polymère greffé.

Résultats taux de greffage

| Facteurs principaux | Effet |
|---|---|
| A | +9,8 + |
| B | -0,3 |
| C | -1 |
| D | -1,2 |
| E | -2,8 |
| F | +21,2 * |
| G | +12,7 * |

| Interaction | Effet | |
|---|---|---|
| CD + BE + FG | +9,9 + | |
| AE + DF + CG | -0,9 | moyenne des carrés 4,0 (AE + DF + CG à BD + CE + AG) |
| AD + EF + BG | -3 | |
| AC + BF + EG | 0 | |
| AB + CF + DG | -1,5 | |
| BD + CE + AG | 2,7 | |
| BC + DE + AF | 7,6 | |

L'importance très grande des durées de réaction et des concentrations en monomères étaient à prévoir. L'importance relative du type de pâte utilisée était moins évidente. On peut noter la faible importance du pourcentage d'alcool ainsi que des autres paramètres de la réaction.

Résultats % homopolymère/polymère greffé
(Extraction à l'eau chaude au soxhlet 24 h)

| Facteurs principaux | Effet |
|---|---|
| A | -3,4 |
| B | -18 * |
| C | + 5,4 |
| D | -15,2* |
| E | 16,7* |
| F | 11,5+ |
| G | -5,7 |

| Interactions | | |
|---|---|---|
| CD + BE + FG | -8 | |
| AE + DF + CG | -2 | |
| AD + EF + BG | +9 | |
| AC + BF + EG | -1,8 | carré moyen : 5,3 (-2 ; -1,8 ; -3) |
| AB + CF + DG | +14 | |
| BD + CE + AG | -11 | |
| BC + DE + AF | -3 | |

Les facteurs principaux sont donc, dans l'ordre :

- le % alcool (facteur négatif)
- concentration en amorceur (facteur négatif)
- concentration en acide (défavorise l'homopolymérisation)
- concentration en monomère.

Pour les interactions nous pouvons dégager les résultats suivants :

- concentration en pâte et concentration en monomère
- concentration en pâte et concentration en amorceur (effet négatif).

Conclusion

Pour avoir un greffage important et peu d'homopolymère, il faut se placer dans les conditions suivantes :

- pourcentage d'alcool élevé
- concentration en amorceur importante
- concentration en acide importante
- concentration en monomère moyenne (compromis)

On peut ajouter qu'une faible durée de réaction défavorise l'homopolymérisation (les vitesses de greffage et d'homopolymérisation sont très différentes).

### 3.4. Etude des différents paramètres de la réaction de greffage

#### 3.4.1. Influence de la concentration en alcool

Une étude très complète a pu être effectuée en ce qui concerne l'influence de la concentration en tertiobutanol sur le greffage. L'étude a porté tout d'abord sur le greffage de composés tels que le saccharose, le glucose, l'amidon, divers types d'hémicelluloses.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 26.

tableau 26

| % alcool | rendement en polyacrylamide (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | glucose | saccharose | amidon | dextrane | hémicellulose A |
| 0 | 84 | 85 | 30 | 75 | 60 |
| 10 | 85 | 85 | 30 | 75 | 60 |
| 20 | 85 | 80 | 22 | 70 | 60 |
| 30 | 70 | 30 | 6,7 | 40 | 40 |
| 40 | 3 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[Composé polyhydroxylé] = 30 g/l

[M] = 0,452

[A] = $2,5.10^{-3}$

$[H^+] = 10^{-3}$

t = 1 h

$\theta$ = 25°C

S : eau/alcool

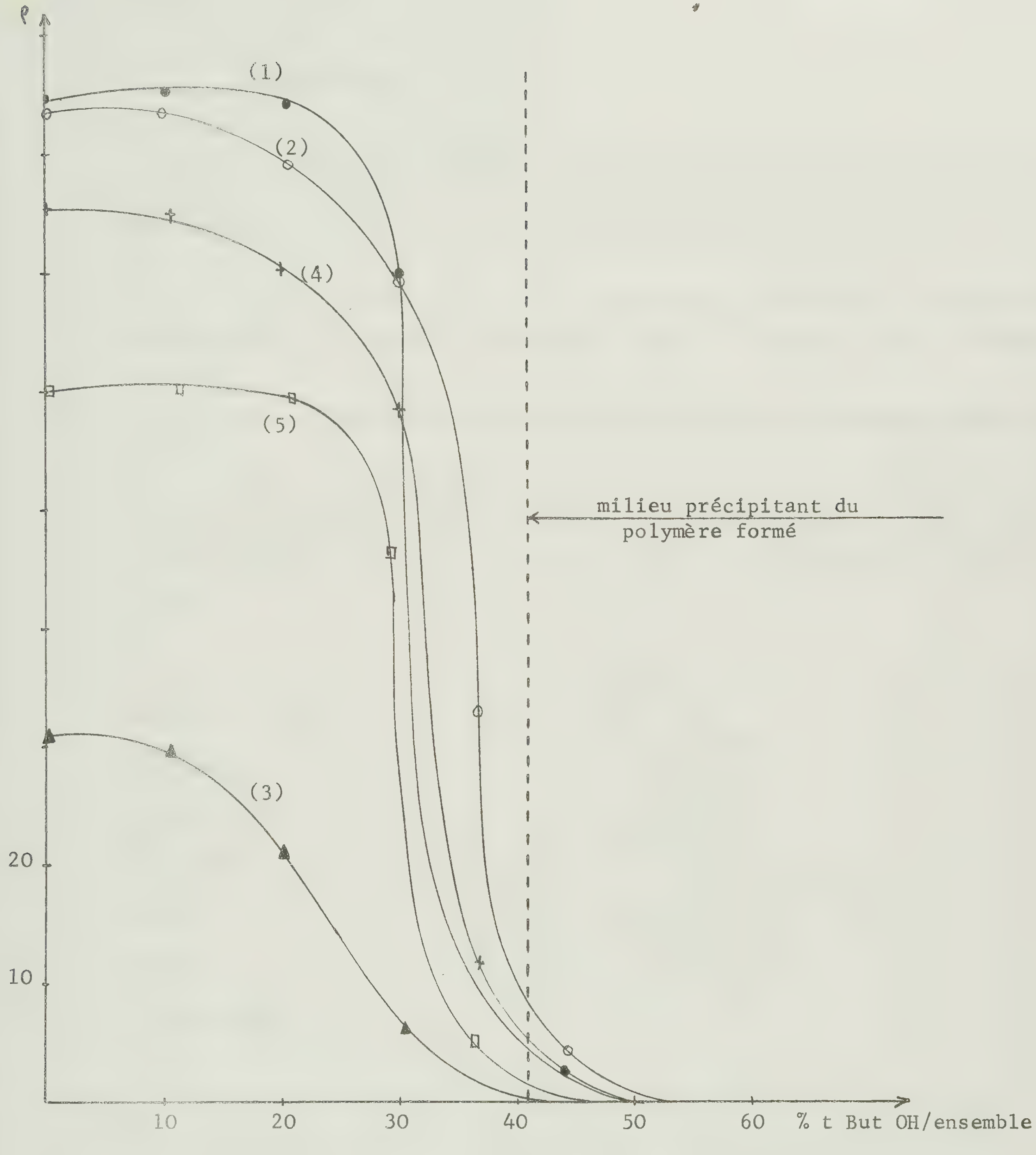



Fig. 19 - Influence de la concentration en alcool

(1) glucose •

(2) saccharose o

(3) amidon ▲

(4) dextrane +

(5) hémicellulose A □

Interprétation

Il semble qu'en milieu riche en alcool ($>$ 40 %) aucune réaction n'est observée sur aucun des dérivés polyhydroxylés utilisés. Cela coïncide avec le fait que l'on est alors en milieu précipitant du polymère.

On peut montrer que si la propagation est gênée par la présence de tertiobutanol, ce n'est pas là la seule cause de la brusque chute du rendement.

### 3.4.2. Influence du pourcentage d'alcool sur les masses moléculaires

Nous avons déterminé la masse molaire des composés obtenus pour le greffage du glucose par viscosimétrie. Les résultats obtenus ne permettent pas d'en déduire une explication du mécanisme de la réaction en présence d'alcool.

glucose = 30 g/l

$[M] = 0,452$

$[A] = 2,5.10^{-3}$

$[H^+] = 10^{-3}$

t = 1 h

$\theta$ = 25°C

S : eau/alcool

tableau 27

| % t But OH | $\overline{M}_n$ |
|---|---|
| 0 | 23 000 |
| 10 | 18 000 |
| 20 | 16 000 |
| 30 | 15 000 |
| 40 | 14 300 |

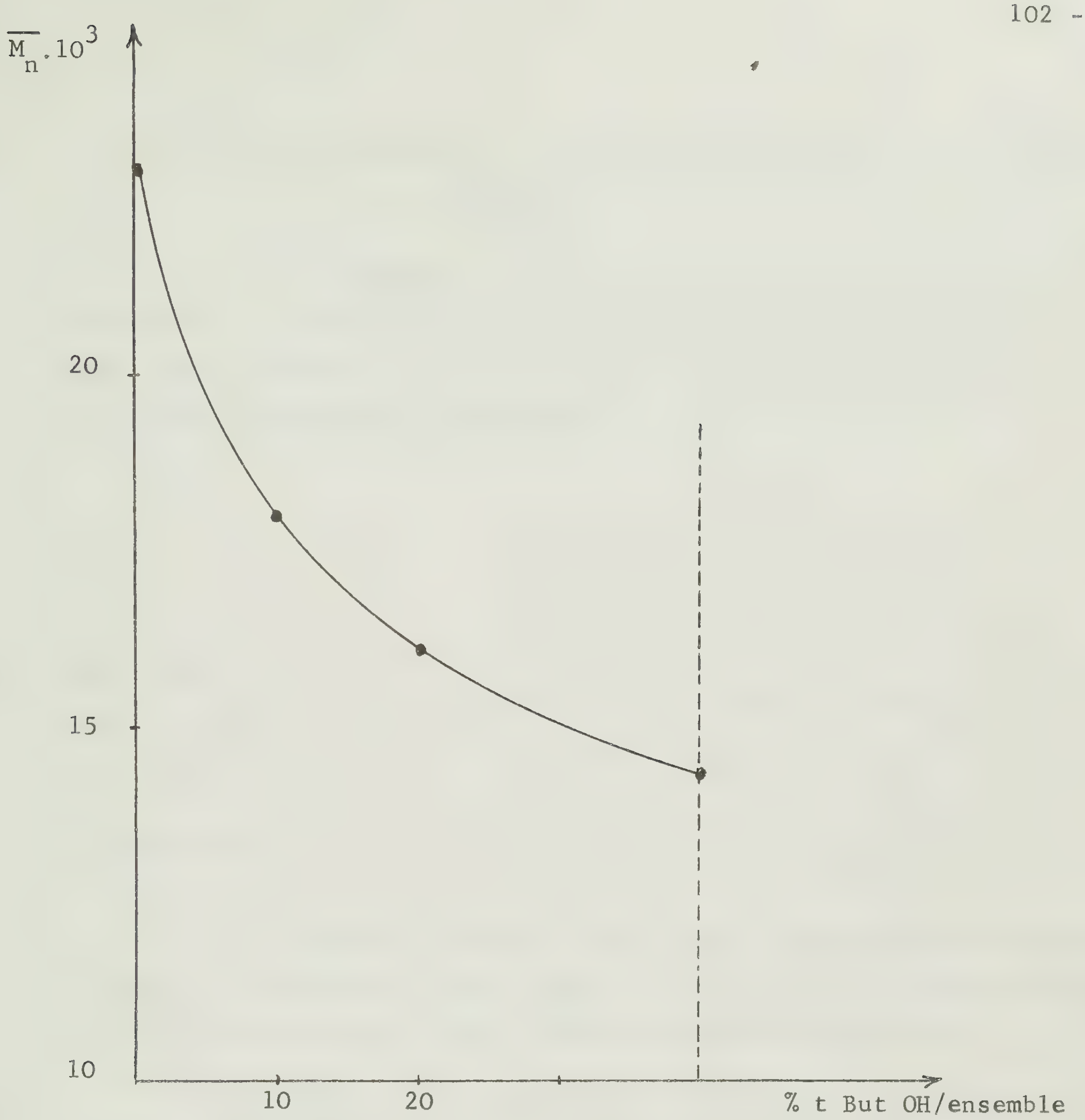



Fig. 20 - Influence de la concentration en alcool sur la masse molaire viscosimétrique

Conclusion

Il semble donc que l'on doive s'attendre à ce que le greffage n'ait pas lieu, pour la cellulose, dans la zone de mélanges riches en alcool ($>$ 40 %) ; les résultats obtenus prouvent le contraire et l'on peut montrer que le greffage a lieu avec un bon rendement dans un milieu contenant 80 % de tertiobutanol.

Nous avons pu étudier ce facteur avec plus de précision lorsque l'influence principale des autres facteurs a pu être dégagée.

### 3.4.3. Influence de la concentration en alcool lors du greffage sur la cellulose

Le plan d'expérience nous a indiqué que la concentration en alcool n'était pas un facteur important de la réaction dans les limites choisies. Nous avons recommencé l'étude du facteur concentration en tertiobutanol afin d'étudier la formation d'homopolymère.

tableau 28

$\theta = 25°$

$t = 1$ h

$[M] = 0,452$

$[A] = 2,5.10^{-3}$

$[H^+] = 10^{-3}$

S = alcool/eau

| % S | % G | % $G_{ex}$ | % HP/PG |
|---|---|---|---|
| 50 | 10 | 8,5 | 17,5 |
| 60 | 23 | 20 | 15 |
| 70 | 34 | 30 | 13 |
| 80 | 31 | 28 | 11 |
| 85 | 30 | 26 | 15 |

Ces résultats confirment ceux donnés par le plan d'expérience ; en effet, la concentration en s olvant n'influe pas sur le taux de greffage ni sur le pourcentage d'homopolymère extractible au soxhlet.

La proportion de 80 % d'alcool a été retenue pour les études suivantes.

### 3.4.4. Influence du temps de réaction (59)

Greffage sur pâte kraft blanchie feuillus

tableau 29

$[M] = 0,845$

$[A] = 2,5.10^{-3}$

$[H^+] = 3.10^{-3}$

$\theta = 20°C$

t variable

S = 80 % alcool/eau

[pate] = 30 g/l

| t mn | % G | % $G_e$ |
|---|---|---|
| 60 | 98 | 81 |
| 50 | 90 | 76 |
| 30 | 77 | 66 |
| 15 | 55 | 48 |
| 10 | 47 | 40 |
| 5 | 26 | 24 |

$[M] = 0,422$

$[A] = 2,5.10^{-3}$

$[H^+] = 3.10^{-3}$

$\theta = 20°C$

t variable

S = 80 % alcool/eau

pate = 30 g/l

tableau 30

| t mn | % G | % $G_e$ |
|---|---|---|
| 60 | 20 | 19 |
| 30 | 20 | 18,5 |
| 15 | 16,5 | 15,5 |
| 5 | 10 | 9,5 |

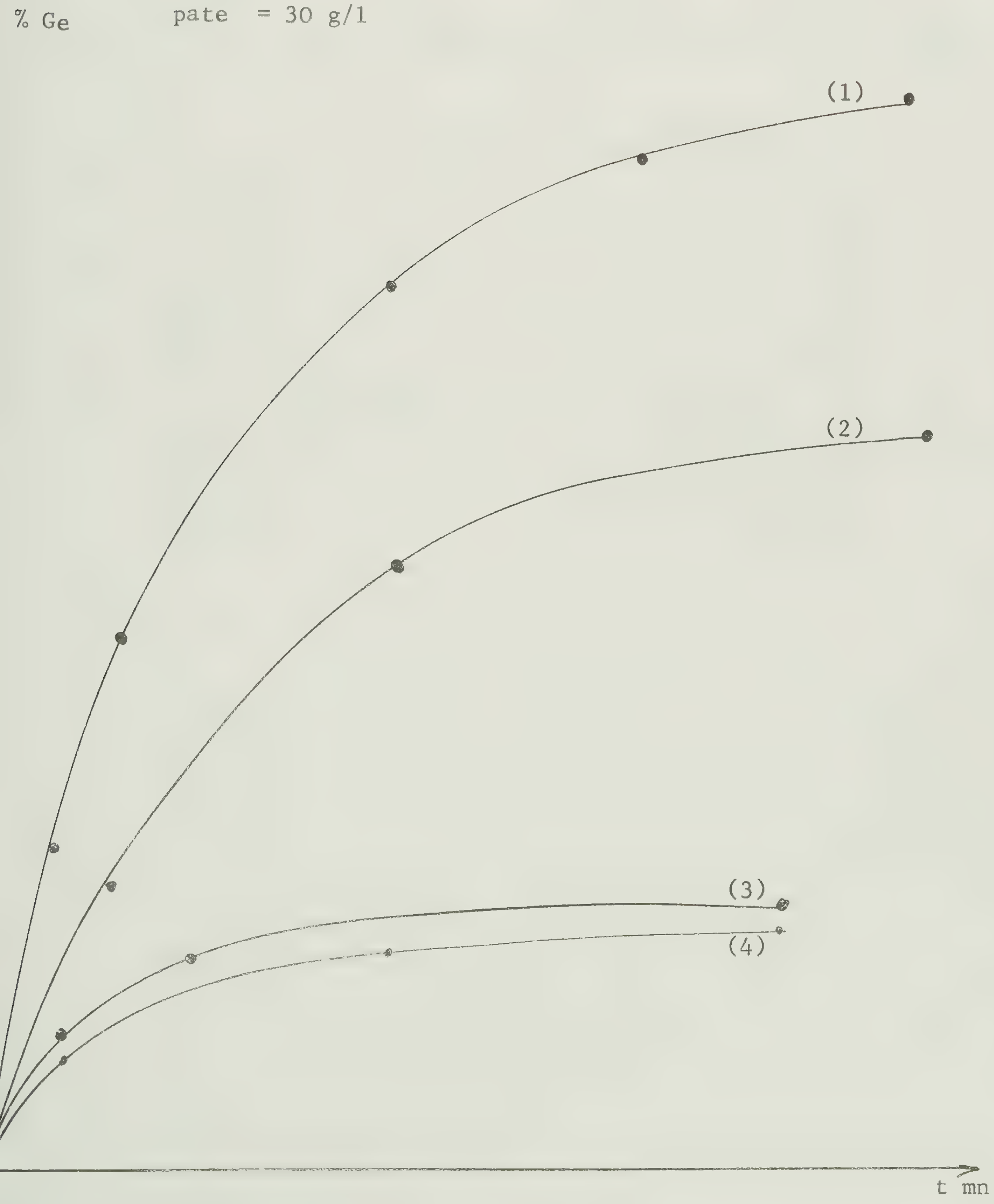



Fig. 21 - Influence du temps de réaction

On constate que :

1) Dans le cas d'une concentration en monomère faible, la formation d'homopolymère est très faible.

2) En 5 minutes on a pu greffer 10 % de polyacrylamide.

3) La vitesse de greffage dépend évidemment de la concentration en acrylamide.

### 3.4.5. Influence de la concentration en monomère

$\Theta$ = 20°C

t = 60 mn

$[A] = 3.10^{-3}$

$[H^+] = 4.10^{-3}$

S = 80 % alcool/eau

[pate] = 30 g/l

feuillus

tableau 31

| M | % $G_{ex}$ |
|---|---|
| 0,05 | 4 |
| 0,10 | 7,9 |
| 0,15 | 7,0 |
| 0,25 | 11,1 |
| 0,50 | 31,6 |
| 0,75 | 67,5 |

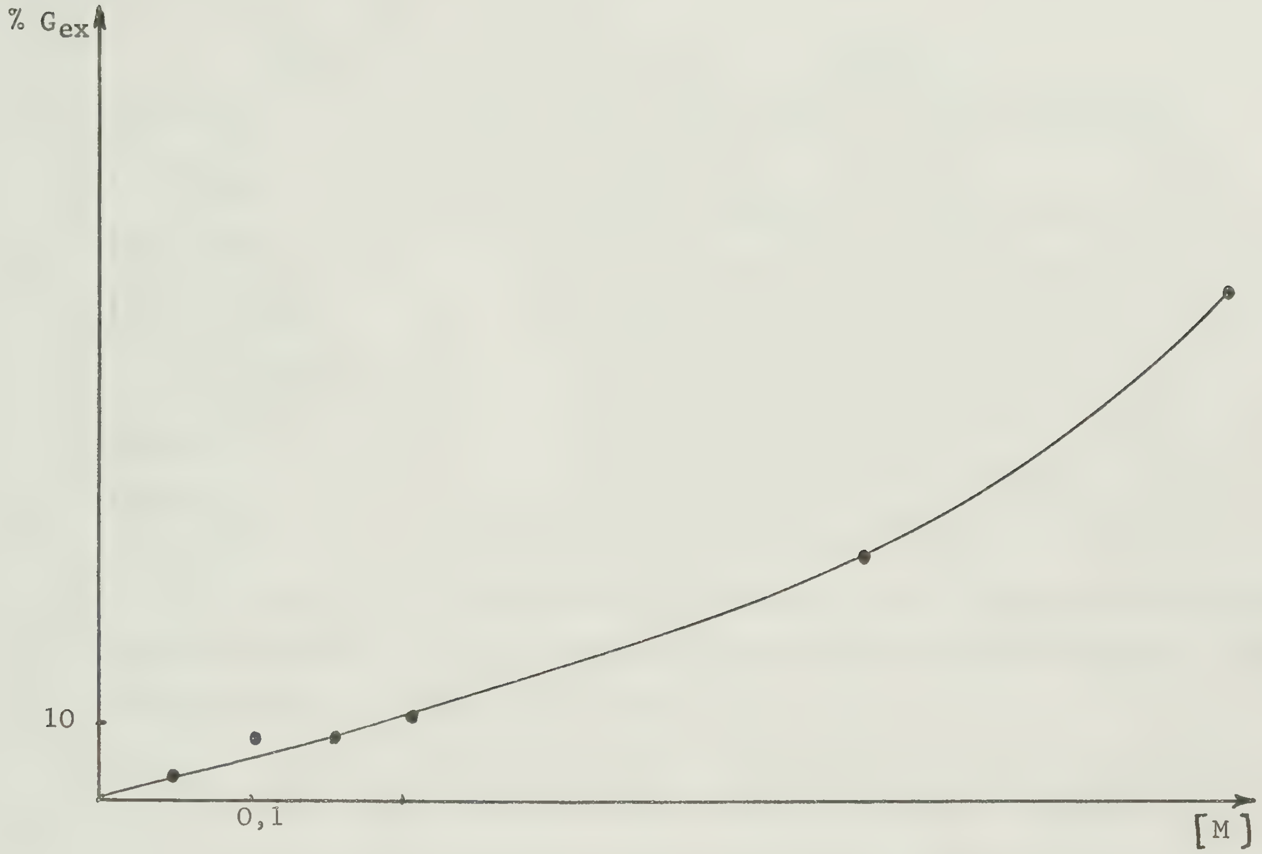



Fig. 22 - Influence de la concentration en monomère

On vérifie bien, comme on pouvait s'y attendre, que le taux de greffage augmente avec la concentration en monomère.

3.4.6. Influence de la concentration en acide

Dans ce cas, nous avons étudié la réaction de greffage en présence d'acide nitrique. Nous remarquons que l'allure générale de la courbe est comparable à celle obtenue pour la réaction sur le glucose. L'échelle n'est pas la même car un certain nombre d'ions $H^+$ sont absorbés par la pâte et ne sont pas "efficaces" en ce qui concerne la réaction de greffage.

tableau 32

$\theta$ = 20°C

t = 60 mn

[H] = 0,422

[A] = $2,5.10^{-3}$

S = 80 % alcool/eau

[pâte] = 30 g/l

feuillus

| $H^+$ | % G | % $G_{ex}$ | % HP/PG |
|---|---|---|---|
| $2.10^{-3}$ | 35 | 30 | 17 |
| $3.10^{-3}$ | 30 | 27 | 11 |
| $10^{-2}$ | 22 | 16 | 35 |
| $10^{-1}$ | 18 | 14 | 28 |
| $3.10^{-1}$ | 12 | 10 | 20 |
| 1 | 12 | 10 | 20 |

Pour les faibles concentrations en acide,le taux de greffage varie relativement peu ; une variation importante est enregistrée à partir d'une concentration en acide de $10^{-2}$ mole.$l^{-1}$.

Pour les fortes acidités, la variation devient négligeable.

Il semble que la forte baisse de rendement soit due à un phénomène de transfert à la molécule de $HNO_3$ (on peut noter parallèlement l'augmentation du taux d'homopolymère).

3.4.7. Influence de l'atmosphère dans le réacteur

L'oxygène a un effet inhibiteur sur la réaction de greffage, comme sur toute réaction radicalaire, en formant des radicaux stables. Etant donné que certaines publications indiquent que le greffage d'acide acrylique est possible en présence d'air, nous avons essayé de faire cette réaction en présence d'un mélange de monomères. Malheureusement même en absence d'oxygène, le rendement est diminué par la présence d'acide acrylique ; nous pensons qu'il y a une réaction possible entre l'acide acrylique et l'amorceur. Il faudrait, par conséquent, prévoir une quantité très importante d'amorceur, ce qui ne nécessite finalement pas l'utilisation d'un autre monomère, étant donné qu'une très forte concentration en amorceur suffit à pallier le petit nombre de radicaux inhibés par l'oxygène.

Nous pensons qu'il est possible d'utiliser des composés tels que l'hydrazine en très faible quantité pour réduire l'oxygène dissous.

### 3.4.8. Influence du raffinage avant greffage (61)

Le raffinage consiste en une désintégration des fibres afin d'augmenter leur imbrication. Ce raffinage supprime en fait les cavités profondes que l'on peut trouver entre les fibres.

Une pâte de feuillus kraft blanchie (cellulose d'Aquitaine) a été raffinée en pile Valley à 38° SR et le greffage effectué, après raffinage, dans les conditions habituelles.

tableau 33

| Durée de réaction mn | % G | % $G_e$ |
|---|---|---|
| 5 | 8,5 | 7,5 |
| 15 | 6 | 5 |
| 30 | 18 | 15 |
| 60 | 17 | 15 |

Les résultats obtenus sont nettement inférieurs à ceux que l'on peut obtenir pour une pâte non raffinée. Il semble que ceci soit difficile à expliquer par l'augmentation de la surface de contact cellulose-solution de monomère, car le résultat est contradictoire. Il faut donc faire intervenir une hypothèse supplémentaire quant aux conditions de greffage.

## 3.5. Etude de la diffusion du solvant lors du greffage

La mauvaise reproductibilité d'un certain nombre de résultats nous a fait apparaître l'existence probable d'un facteur supplémentaire.

Les résultats obtenus pour les composés polyhydroxylés en milieu solvant (pas de réaction pour des pourcentages d'alcool supérieurs à 40 %) sont en contradiction avec ce que l'on a pu obtenir pour la cellulose (greffage possible en milieu 80 % d'alcool). Il semble donc que la teneur en solvant soit différente d'une part à l'intérieur des fibres et à leur voisinage, et d'autre part de la solution de départ.

Ceci est en accord avec les volumes très différents des molécules d'eau et de tertiobutanol et avec l'affinité très grande de la cellulose pour l'eau comparée à son affinité pour le tertiobutanol. Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus par Y. SCHWOB (62) : les molécules d'eau sont absorbées préférentiellement à la surface d'une membrane cellulosique, diffusent et arrivées sur la surface externe, s'évaporent.

A partir d'une solution hydroalcoolique à 80 % d'alcool, on obtient au bout de 5 heures une solution titrant 99,4 % à l'intérieur du sachet.

KUZNETSOV et MALYUSOV ont pu montrer que la sélectivité est optimale à l'état liquide et à température basse.

Etant dans le cas d'une bonne sélectivité, nous pensons qu'il est nécessaire de tenir compte, lors du greffage, de la diffusion préférentielle de l'eau dans les amas fibrillaires avec comme résultat que la concentration dans les zones profondes devient très rapidement inférieure à 40 % en alcool ce qui permet le greffage du composé hydroxylé.

Dans les conditions industrielles, la pâte étant désintégrée dans l'eau avant d'être placée dans le milieu réactionnel (80 % en alcool), au début de la réaction le milieu est riche en eau au sein de la cellulose.

### 3.5.1. Etude du phénomène de diffusion

Ce phénomène a été étudié qualitativement dans le but de démontrer son importance et son influence probable sur le rendement de la réaction de greffage.

### 3.5.2. Diffusion sélective dans une colonne

De la pâte à papier, sèche, a été broyée et placée dans une colonne de verre (diamètre 40 mm). Pour une quantité de 50 g de pâte, nous avons utilisé 1 l. de mélange à 80 % d'alcool butylique tertiaire. Le mélange a été versé sur la cellulose et dès les premières gouttes, des mesures d'indices sont faites en fonction du temps.

tableau 34

| temps secondes | d 20°C |
|---|---|
| 0 | 1,3871 |
| 30 | 1,3867 |
| 60 | 1,3864 |
| 90 | 1,3860 |
| 120 | 1,3858 |
| 180 | 1,3853 |
| 240 | 1,3850 |
| 300 | 1,3850 |
| 420 | 1,3847 |
| 540 | 1,3842 |
| 660 | 1,3840 |
| 900 | 1,3840 |
| 1140 | 1,3838 |

La variation d'indice en fonction du temsp, (fig. 23) correspond à une augmentation du pourcentage en alcool. Ce qui indique que l'eau est retenue préférentiellement lors du passage à travers la couche de cellulose.

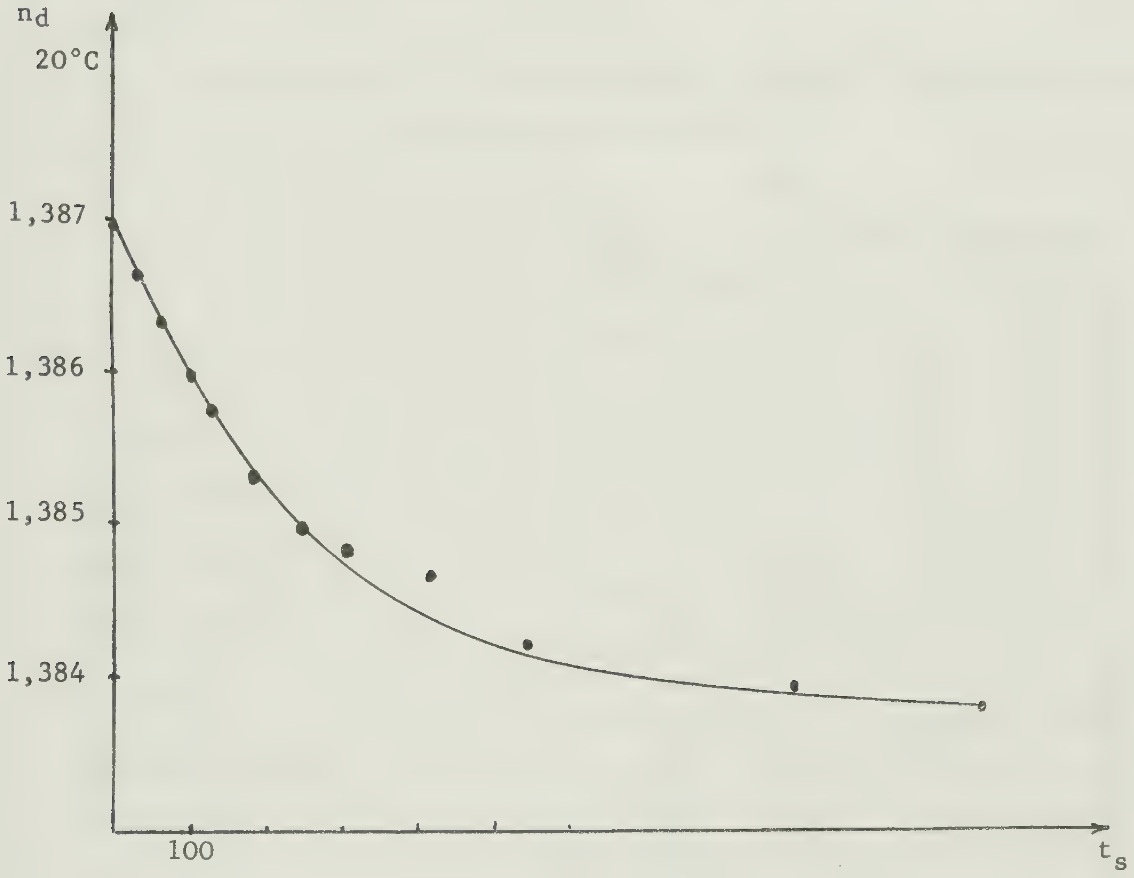



Fig. 23 - Variation de l'indice en fonction du temps

Au bout de 19 mn il y a stabilisation du phénomène, le maximum d'eau ayant été retenu, la solution ne s'enrichit plus en alcool.

Les premières gouttes recueillies ont une teneur en eau de 10 %. Cette teneur retrouve sa valeur normale (20 %) au bout de 19 mn.

Ce temps de 19 mn est assez bien reproductible et n'est pas fonction du tassement de la cellulose dans la colonne.

### 3.5.3. Phénomène de diffusion pendant la réaction de greffage

Une pâte sèche dispersée dans du tertiobutanol puis placée dans un milieu à 80 % d'alcool, ne donne lieu à aucun greffage si le temps de contact n'est pas supérieur à 2 mn.

Dispersion dans du tertiobutanol - Réaction de greffage dans un milieu 80 % d'alcool.

tableau 35

(temps de contact avant l'amorçage)

$\theta$ = 20°C

t = 15'

[M] = 0,400

[A] = $2,5.10^{-3}$

$[H^+]$ = $10^{-3}$

S = 80 %

[pâte] = 30 g/l

feuillus

| t contact mn | % G | % $G_{ex}$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 5 | 11 | 7,5 |
| 10 | 16 | 10 |
| 15 | 22 | 13 |
| 30 | 20 | 13 |
| 45 | 19 | 13 |
| 50 | 19 | 13 |
| 70 | 19 | 14 |
| 120 | 19 | 14 |

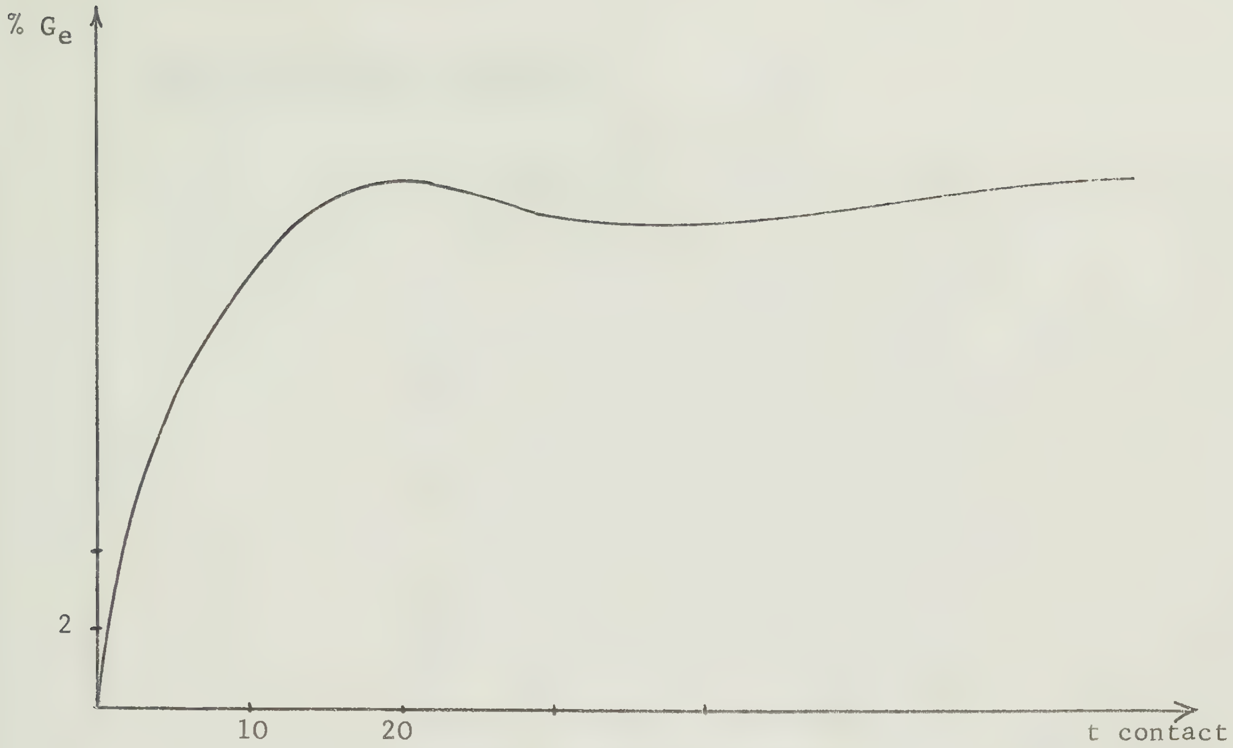



Fig. 24 - Influence du temps de contact

Il est possible, par cette méthode, de suivre la pénétration de l'eau dans la pâte. Il ne faut pas négliger, pourtant, la diffusion de tous les autres composés (monomère, amorceur, acide) ; ces composés diffusent rapidement dans la cellulose, soit parce qu'ils sont chargés, soit parce qu'ils ont la possibilité de créer des liaisons hydrogène avec celle-ci (acrylamide). Les faibles alternances observées sont donc probablement à attribuer à ces phénomènes supplémentaires.

L'opération inverse, consistant à disperser la pâte dans l'eau puis à placer l'ensemble dans un mélange 80 % d'alcool, donne des résultats concordants. On assiste en effet à une légère diminution du taux de greffage en fonction du temps de contact.

Mêmes conditions opératoires

tableau 36

| temps contact mn | % G | % $G_{ex}$ |
|---|---|---|
| 0 | 55 | 33 |
| 5 | 40 | 27 |
| 10 | 35 | 25 |
| 15 | 38 | 23 |
| 30 | 37 | 20 |
| 40 | 34 | 19 |
| 50 | 34 | 19 |

Par effet de concentration, l'excès d'eau retenue dans les fibres se dissout dans le milieu réactionnel et l'on assiste à une légère diminution du taux de greffage (amplifiée par la diffusion du monomère).

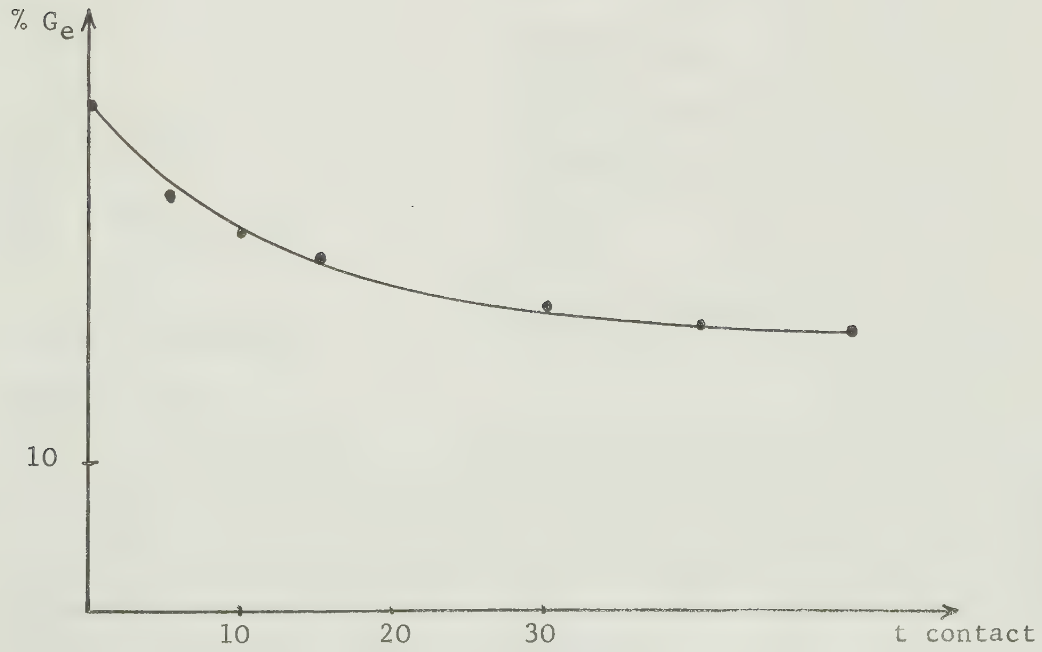



Fig. 25 - % greffage en fonction du temps de contact

### 3.5.4. Localisation du polymère

Nous pouvons remarquer que dans le premier cas, le greffage a lieu principalement à la surface de la fibre ou dans les régions peu profondes, si le temps de contact est suffisamment faible ($<$ 10 mn). Dans le deuxième cas, le greffage peut avoir lieu dans toutes les zones accessibles au monomère. Il s'en suit une différence de localisation du polymère ; soit à l'extérieur de la fibre, soit à l'extérieur et à l'intérieur. Ces différences sont repercutées sur la longueur des ramifications et sur les propriétés physiques des papiers obtenus.

## 3.6. Greffage de différents types de pâtes

Nous avons reporté dans le tableau 37 les résultats obtenus lors du greffage des différents types de pâtes utilisées dans l'industrie papetière.

Tous les greffages ont été effectués dans les mêmes conditions.

$\theta = 20°C$

$t = 60$ mn

$[A] = 2,5.10^{-3}$

$[M] = 0,422$

$[H^+] = 3.10^{-3}$

S = 80 % alcool/eau

[pâte] = 30 g/l

tableau 37

| pâte | % $G_{ex}$ |
|---|---|
| kraft blanchie feuillus | 19 |
| kraft blanchie résineux | 33 |
| linters de coton | 10 |
| viscose | 6 |
| bisulfite blanchie résineux | 28 |

Ces résultats très différents montrent l'importance qui doit être accordée à la structure macroscopique de la pâte utilisée. D'une pâte à l'autre, l'accessibilité des sites, l'affinité pour l'eau, les proportions d'hémicelluloses et de lignine varient. Il est très difficile de chiffrer l'importance réelle de tous ces facteurs.

# 4. AMELIORATION DU RENDEMENT DU GREFFAGE

## 4.1. Utilisation d'un agent gonflant

Divers agents gonflants ont été utilisés ; certains d'entre-eux ne favorisent pas la réaction de greffage car ils diminuent le pouvoir oxydant de l'amorceur étant eux-mêmes des réducteurs des ions cériques. Deux composés se sont révélés efficaces quand ils n'étaient pas utilisés en trop forte concentration. La modification du réseau fibrillaire est défavorable à la réaction de greffage en milieu solvant. L'un de ces agents est le perchlorate de baryum, très couramment utilisé en tant qu'agent gonflant ; l'autre agent a pu être trouvé après de nombreuses recherches. Il s'agit du citrate de sodium trisodique. Nous pensons que la pâte qui a été mise en présence de cet agent, possède ensuite une affinité plus grande pour l'eau contenue dans le mélange de solvants.

## 4.2. Principe de l'utilisation de l'agent gonflant

La pâte est dispersée pendant 30 mn dans une solution contenant l'agent gonflant ; après filtration et lavage à l'eau, le greffage est effectué dans les conditions habituelles.

Un tableau comparatif des valeurs obtenues avec ou sans utilisation préalable d'un agent gonflant permet de noter l'importance de l'augmentation du rendement (tableau 38).

tableau 38

$\theta$ = 20°C

t = 1 h

agent gonflant = 100 g/l

$[A] = 2,5.10^{-3}$

$[H^+] = 10^{-3}$

[pâte] = 30 g/l

S = 80 % alcool/eau

| M | % G non gonflé | % G gonflé |
|---|---|---|
| 0,053 | 6,8 | 7,4 |
| 0,106 | 7,9 | 11,5 |
| 0,159 | 11,0 | 12,5 |
| 0,212 | 12,6 | 20,2 |
| 0,265 | 13,7 | 28 |
| 0,530 | 31,6 | 47 |
| 0,795 | 68 | 106 |

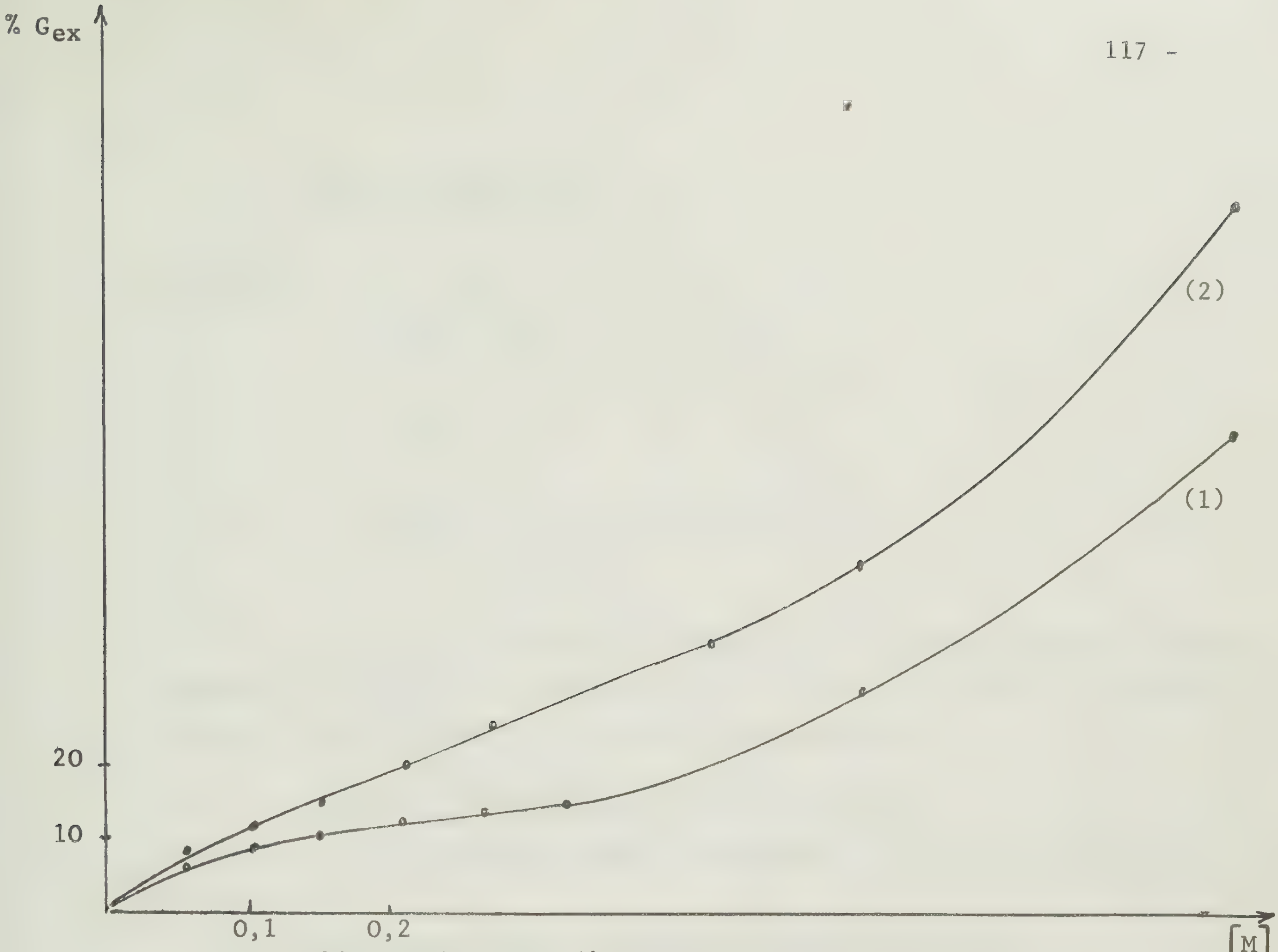


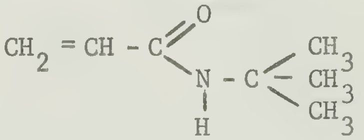

Fig. 26 - Utilisation d'un agent gonflant

(1) sans agent gonflant

(2) citrate de sodium trisodique (100 g/l)

Nous pensons, par cette méthode, obtenir des rendements aussi élevés que pour les réactions de greffage sur pâtes non séchées.

## 5. GREFFAGE DU POLY(TERTIOBUTYLACRYLAMIDE)

Le tertiobutylacrylamide  est très peu soluble dans l'eau.

Un essai de greffage a été fait dans l'eau dans les conditions habituelles.

### 5.1. Greffage dans l'eau

Conditions

$\theta = 20°C$

$[M] = 0,452$

$[A] = 2,5.10^{-3}$

$[H^+] = 3.10^{-3}$

[pâte] = 30 g/l (feuillus)

t = 30 mn

On observe la formation d'une mousse très abondante (en général ce phénomène indique qu'une réaction a lieu) ; au bout de 30 mn, le produit est filtré, lavé à l'acétone (solvant de l'homopolymère).

- Le taux de greffage obtenu est de 18 %.

- Le taux d'homopolymère par rapport au polymère greffé est de 5 %.

### 5.2. Greffage en milieu 80 % d'alcool tertiobutylique

Dans les mêmes conditions et après 2 h de réaction, le taux de greffage obtenu est nul.

### 5.3. Interprétation

En milieu riche en alcool, le monomère est soluble et très probablement solvaté par des molécules de tertiobutanol. L'encombrement stérique et le peu d'affinité de la cellulose pour l'alcool ne permettent pas au monomère d'accéder aux zones de formation des radicaux à l'intérieur de la cellulose.

En milieu aqueux, bien qu'insolubles, les molécules de monomère sont solvatées par des molécules d'eau qui favorisent leur diffusion dans la cellulose.

Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse d'un milieu riche en eau à l'intérieur des fibres. On peut ajouter que la réactivité des ions cériques vis à vis de la cellulose est plus grande que vis à vis du monomère utilisé. Ce dernier point est fondamental car dans le cas contraire, l'homopolymérisation serait très largement prédominante sur le greffage.

## 6. ETUDE DE LA REPARTITION EN MASSE DES RAMIFICATIONS

### 6.1. Chromatographie sur gel perméable

#### 6.1.1. Principe

Après avoir libéré par hydrolyse les ramifications de polyacrylamide, l'étude en chromatographie sur gel perméable (G.P.C.) s'est avérée la plus intéressante.

Cette méthode donne, en général, une bonne idée de la distribution des masses du polymère dans la mesure où aucune interférence n'a lieu.

#### 6.1.2. Interférences possibles

Nous avons remarqué que lors de l'élimination du glucose par la méthode utilisant des enzymes, il restait un grand nombre de particules chargées qui sont très probablement les produits d'hydrolyse accompagnés d'un anion $HSO_4^-$.

Lors du passage en G.P.C. les espèces chargées (de masse faible) créent des perturbations non reproductibles ; les pics observés et attribués à ces espèces peuvent se déplacer suivant la concentration de départ; la forme des pics peut également varier (fig. 27).

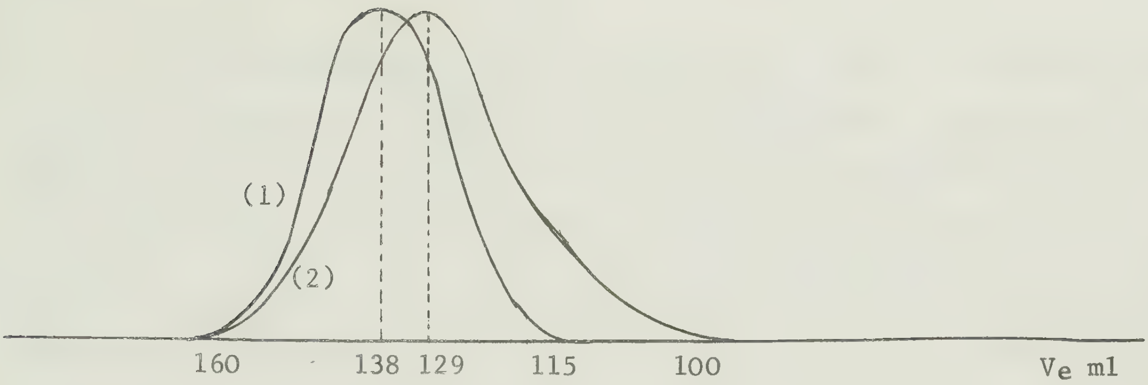



Fig. 27 - Pic dû aux produits d'hydrolyse de la cellulose

(1) concentration 2 g/1

(2) concentration 4 g/1

Conclusion :

Il est absolument nécessaire d'éliminer complètement toutes les espèces chargées de la solution avant le passage en G.P.C.

Nous avons, pour cette raison, utilisé la méthode de dialyse de la solution pendant 24 h à température ambiante, ce qui a permis de supprimer totalement le signal dû à ces substances.

6.1.3. Etalonnage

| | | |
|---|---|---|
| Trois colonnes | Porasil A<br>Porasil E<br>Porasil DX (désactivé) | WATERS<br>ASSOCIATES |

L'étalonnage a été effectué à l'aide de fractions de dextranes ; les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 39.

tableau 39

| fraction n° | $\overline{M}_w \times 10^3$ | $\overline{M}_n \times 10^3$ | Volume élution | M pic $\times 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 10,3 | 5,4 | 139 ml | 0,480 |
| 2 | 41 | 26 | 136 ml | 6 |
| 3 | 118 | 88 | 125 ml | 34 |
| 4 | 221 | 117 | 119 ml | 74 |
| 5 | 1400 | - | 110 ml | 1600 |

L'étalonnage est effectué en $[\eta] \times M$ pic $= f(V_e)$. Connaissant pour le polyacrylamide la loi $[\eta] = K M^{\alpha}$, il est facile, pour une valeur de $V_e$ donnée, d'en déduire une masse molaire qui n'a pas en elle-même une signification réelle mais permet des comparaisons intéressantes avec d'autres masses. Nous verrons que pour certains produits la dispersité est si grande qu'il est inutile de calculer le rapport $\frac{M_w}{M_n}$ car il n'apporterait aucune information supplémentaire, son ordre de grandeur étant extrêmement élevé.

6.1.4. Etude de la répartition de masse du polyacrylamide

Une étude simple a permis de déterminer les répartitions de masses des produits fixés avant et après extraction, des homopolymères extraits à froid et au soxhlet pendant 24 h.

Les conditions de greffage sont les suivantes :

$\theta = 25°C$

$t = 15$ mn

$[\text{pâte}] = 30$ g/l

feuillus — Solvant : 80 % alcool

$[M] = 0{,}422$

$[A] = 2{,}5.10^{-3}$ — $\% \, G_{ex} = 22$

$[H^+] = 10^{-3}$

Les figures suivantes permettent d'avoir une bonne idée du phénomène

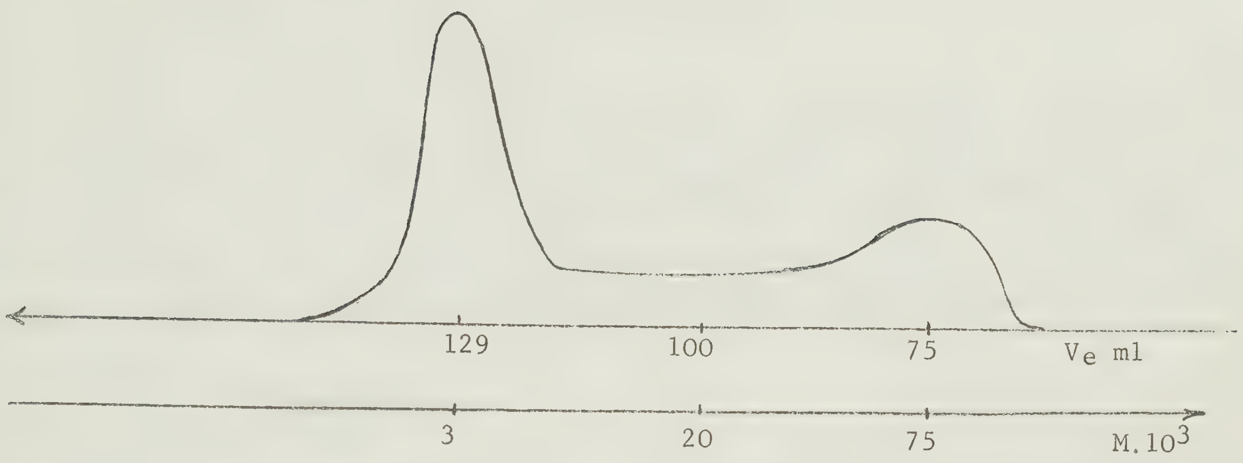



Fig. 28 - Répartition avant extraction à chaud

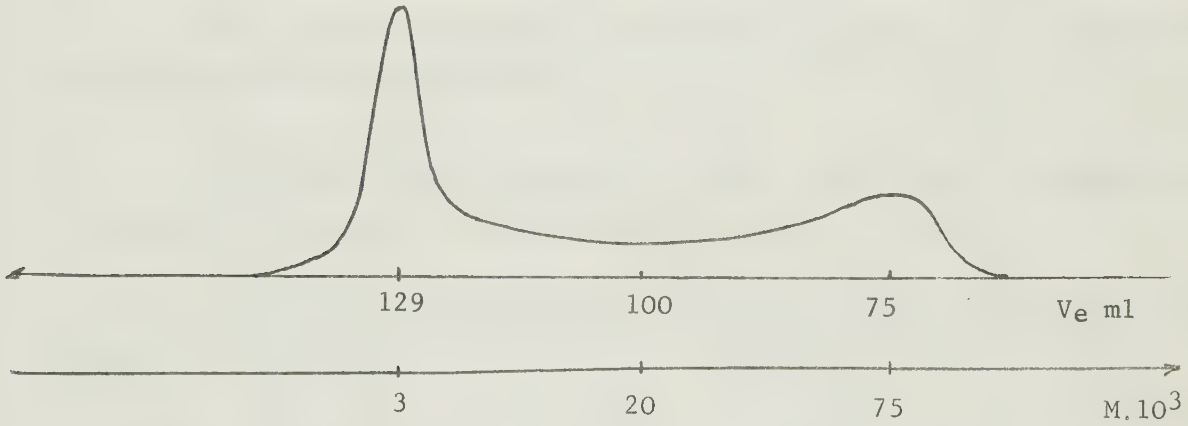



Fig. 29 - Répartition après extraction à chaud

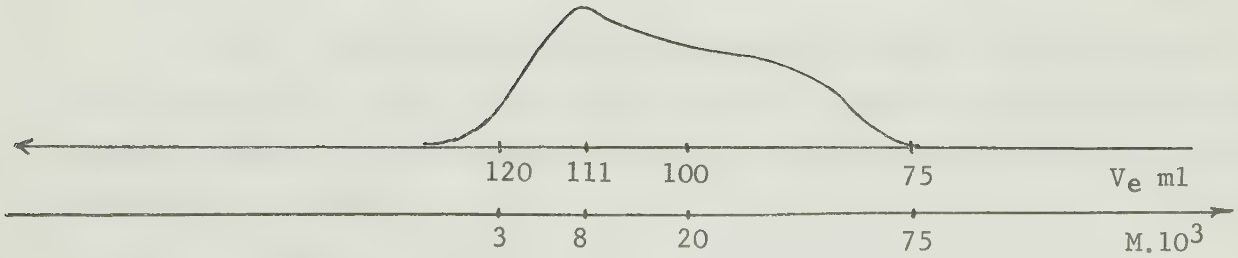



Fig. 30 - Répartition de l'homopolymère extrait à froid

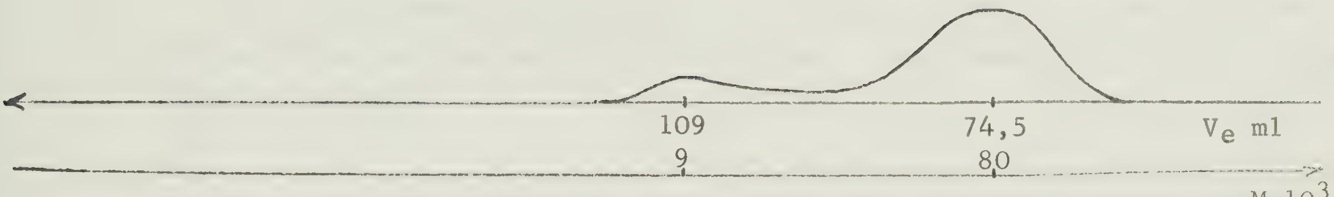



Fig. 31 - Répartition de l'homopolymère extrait à chaud

Interprétation

* Figures 28 et 29

Après extraction au soxhlet pendant 24 h, la courbe de répartition des masses molaires des greffons comprend deux parties bien distinctes :

Une quantité importante des greffons possède un pic de distribution situé autour d'une masse de 3000.

Les autres masses molaires se répartissent assez également depuis la valeur 3000 jusqu'aux valeurs assez élevées de 75 x $10^3$.

Il faut noter, qu'en général, les masses molaires obtenues sont faibles.

* Figures 30 et 31

L'homopolymère extrait à froid a une masse molaire beaucoup plus faible que l'homopolymère extrait à chaud.

Il faut noter que les répartitions sont très larges. Nous attribuons ceci aux localisations très différentes des sites d'amorçage et de croissance.

Nous pensons que les chaînes les plus courtes sont localisées à l'intérieur de la fibre (difficulté d'accès du monomère, présence de nombreux agents de transfert tels que les hémicelluloses précisement situées dans ces régions de la fibre).

6.1.5. Influence de la durée de la polymérisation

En prenant deux concentrations différentes en monomère et des durées de polymérisation très différentes, il est possible d'obtenir le même taux de greffage.

La figure 21 nous permet de choisir les conditions suivantes :

1°) Greffage 113

$[M] = 0,422$

$t = 15$ mn

2°) Greffage 115

$[M] = 0,845$

$t = 4$ mn

Les autres conditions sont les mêmes dans les deux cas :

$\theta = 25°C$

[pâte] = 30 g/l (feuillus)

$[A] = 2,5.10^{-3}$

$[H^+] = 2,5.10^{-3}$

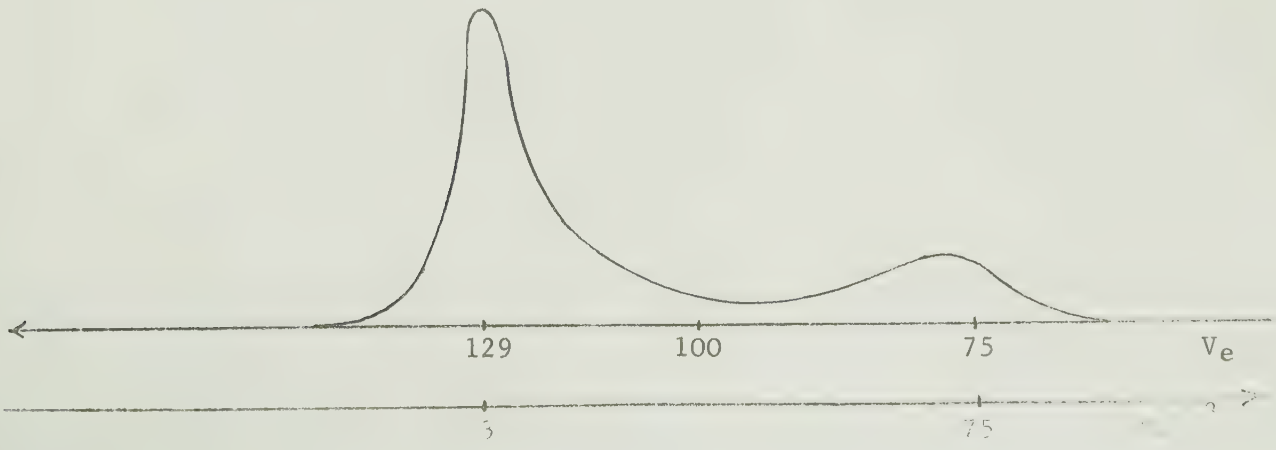
$\% \ G_{ex} = 15$

Les répartitions obtenues sont les suivantes :

* Fig. 32

- 113

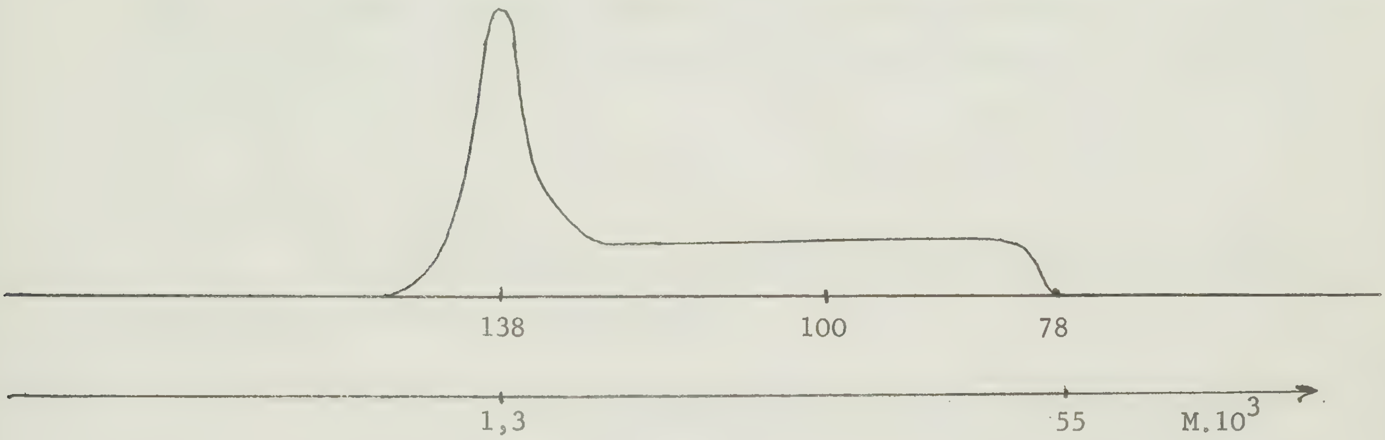
Répartition après extraction au soxhlet



* Fig. 33

- 115

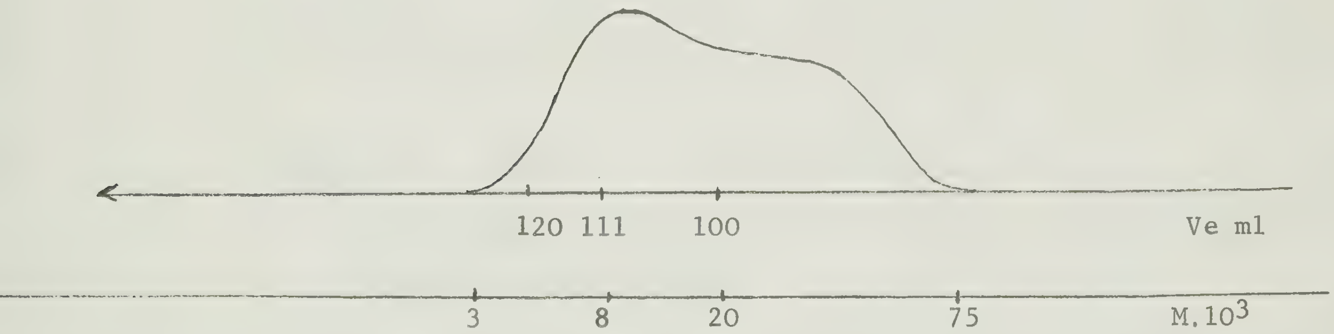
Répartition après extraction au soxhlet




* Fig. 34

- 113 H

Homopolymère extrait à froid




* Fig. 35

- 115 H

Homopolymère extrait à froid

néant

Interprétation

* Figures 32 et 33

Il est possible d'obtenir, en jouant sur la concentration en monomère et le temps de polymérisation, des longueurs de ramifications différentes. La variation n'en est pas moins relativement limitée et l'ordre de grandeur reste le même.

* Figures 34 et 35

Nous remarquons que pour un temps de polymérisation de 4 mn il n'y a pas de formation d'homopolymère.

6.1.6. Influence du temps de contact avec le milieu solvant

Nous avons pu voir au paragraphe 3.5. que le temps de contact avec le milieu mélange de solvant avait une importance pour le taux de greffage ; il a également une influence sur la longueur des chaînes greffées.

Deux études de répartition ont été effectuées sur des pâtes à greffer restées en contact pendant des temps différents avec le mélange eau/alcool, après avoir été dispersées, soit dans l'alcool, soit dans l'eau.

Essai 251 $\%_g = 14$ temps de réaction 15 mn

dispersé dans l'alcool ; réaction dans un milieu 30 % alcool ; temps de contact : 12 mn

Le milieu extérieur étant favorable à la réaction de greffage et le milieu intérieur aux fibres étant défavorable à la réaction de greffage. Nous pensons que le greffage a été principalement réalisé à l'extérieur des fibres de cellulose.

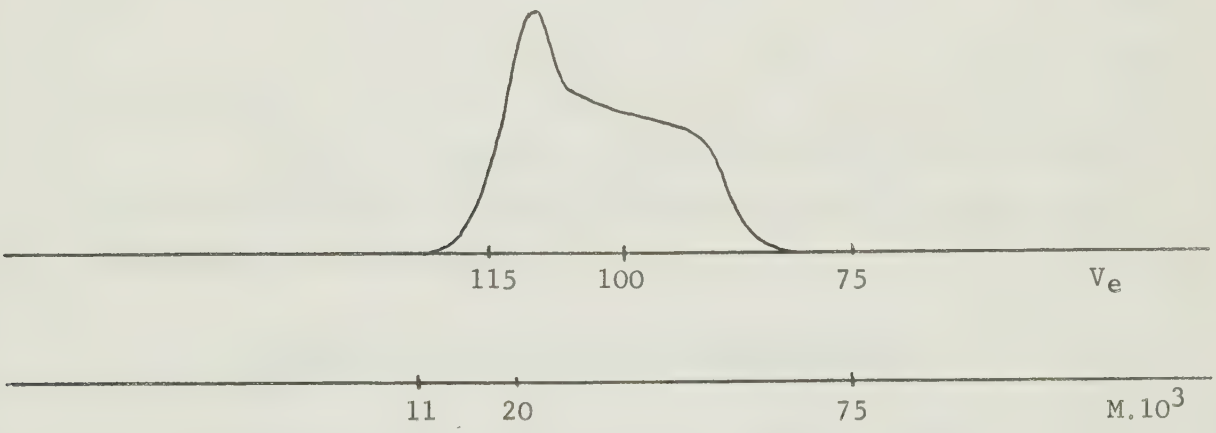
<u>Essai 221</u> $\%_g$ = 14,5 temps de réaction 15 mn

dispersé dans l'eau ; réaction dans un milieu 80 % alcool ;
temps de contact : 5 mn

Le milieu extérieur à la fibre étant défavorable au greffage, nous pensons que celui-ci a lieu à la fois à la périphérie et à l'intérieur de la fibre ; à la périphérie, parce que la couche de diffusion, riche en eau permet le greffage et à l'intérieur parce que le milieu y est riche en eau.

Il faut s'attendre, dans ce cas, à avoir des chaînes plus courtes et surtout une dispersion plus grande.

Fig. 37 - essai 221 - Répartition après extraction au soxhlet




<u>Conclusion</u>

La différence de répartition et de dispersion est donc très grande, dans le cas de ces deux réactions ; cela confirme nos hypothèses quant à l'importance de la diffusion en ce qui concerne la localisation du polymère.

On peut également comparer deux pâtes placées dans le même milieu réactionnel mais en contact avec ce milieu pendant des temps plus ou moins longs.

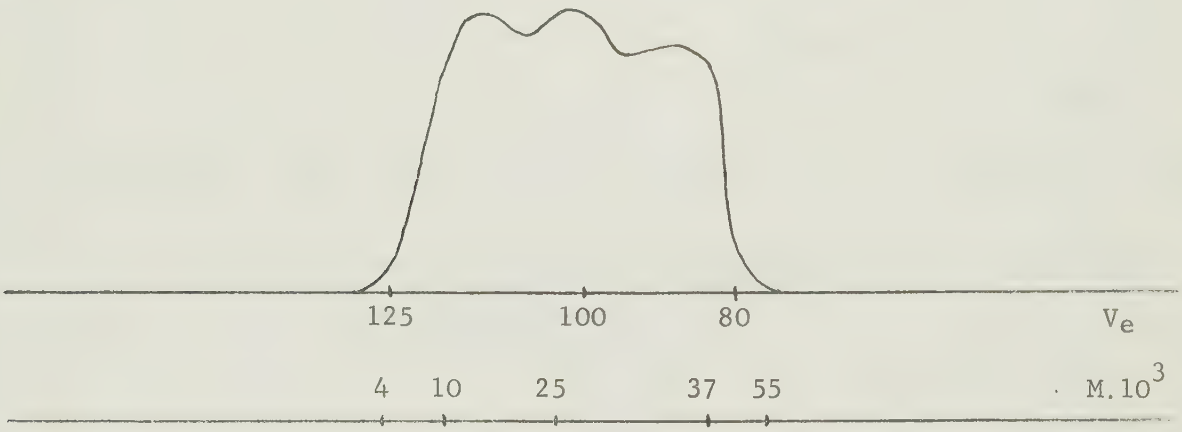
Nous reprenons l'exemple 251 précédemment décrit (fig. 36) que nous allons comparer à l'essai 254:

Essai 254 $\%_g = 12$ temps de réaction 15 mn

dispersé dans le tert-butanol ; réaction dans un milieu 80 % alcool ; temps de contact : 35 mn.

La distribution observée est très différente de celle que l'on obtient pour l'essai 251.

Fig. 38




On note la présence de faibles masses en quantité assez importante, provenant du polyacrylamide qui s'est polymérisé à l'intérieur de la cellulose.

## 6.2. Etude d'analyse thermique différentielle

Différentes études d'analyse thermique différentielle ont été effectuées sur des produits greffés, en comparaison avec les mélanges physiques. Les résultats ne permettent pas de conclure quant à l'existence du greffage. Il semble pourtant que de légères différences puissent être enregistrées dans les températures correspondantes aux différents pics endothermiques.

Toutes les courbes correspondent à des déterminations faites sous atmosphère d'azote afin d'éviter la combustion de la cellulose, car il correspond à ce phénomène un pic exothermique qui masque les autres pics endothermiques.

* échantillon de polyacrylamide $\overline{M_n} = 1,6.10^4$

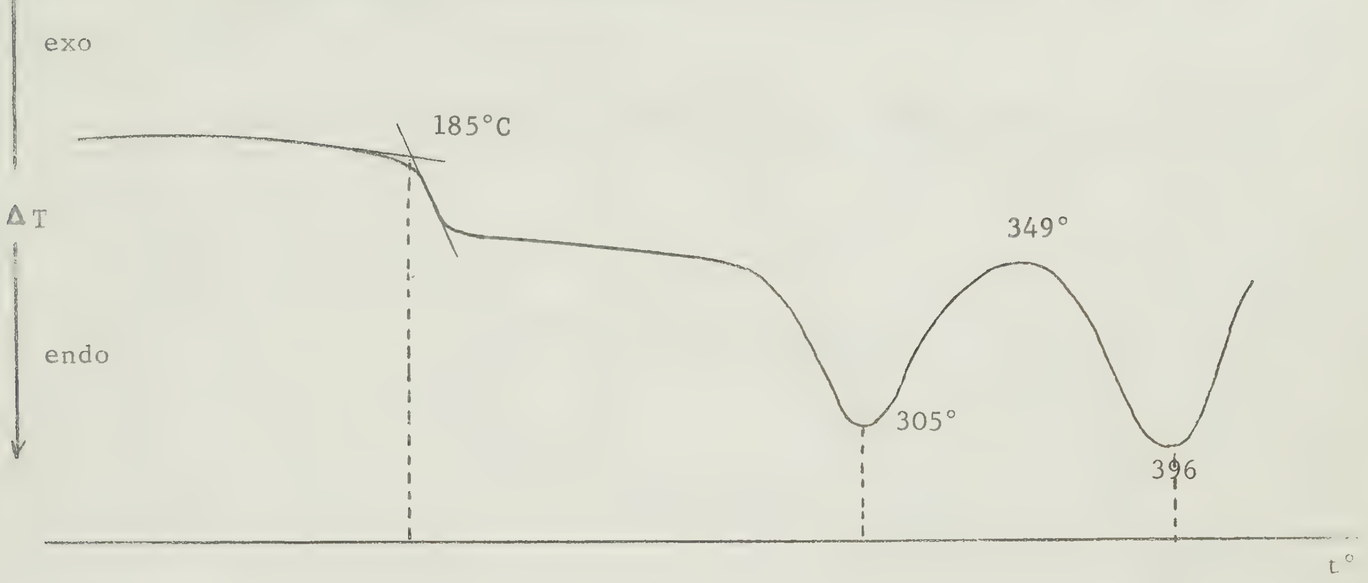



Fig. 38 - Analyse thermique différentielle d'un échantillon de polyacrylamide

Tg = 185°C

On note à 305° un pic endothermique correspondant très certainement à une réaction interchaînes.

A 396° un pic correspondant à la décomposition du polymère.

* pâte à papier (feuillus)

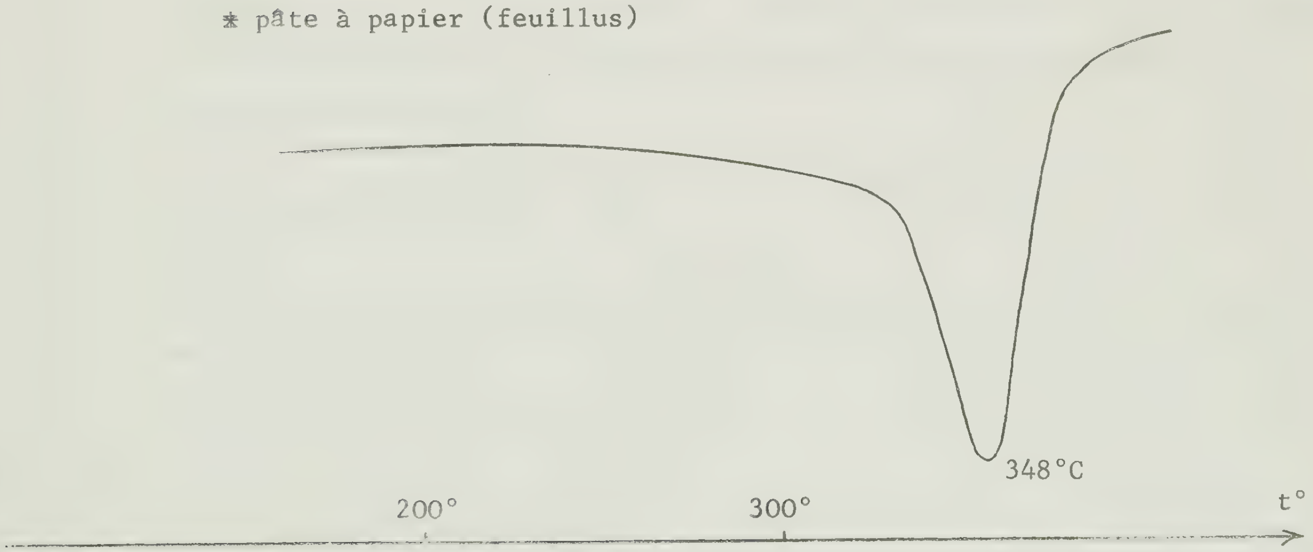



Fig. 40 - Analyse thermique différentielle d'une pâte de feuillus

La température de 348°C correspond à la décomposition de la cellulose.

* Mélange physique de cellulose et de polyacrylamide (8 %)

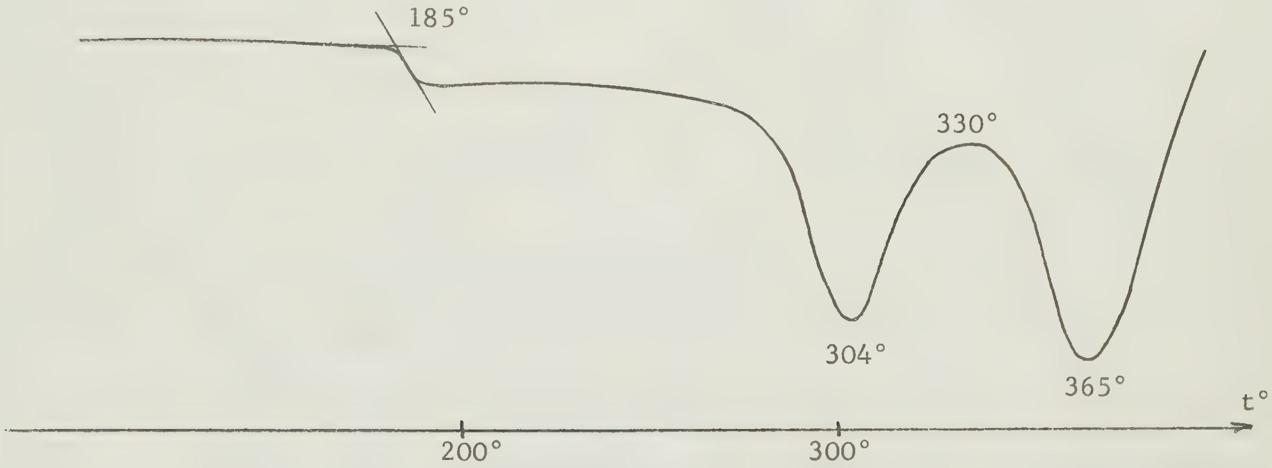



Fig. 41 - ATD d'un mélange physique de cellulose et de polyacrylamide

* Tg = 185°C

* 304°C : réaction endothermique du polyacrylamide
  365°C : pic de décomposition de la cellulose et du polyacrylamide

On retrouve dans la figure 41 le diagramme d'analyse thermique différentielle du polyacrylamide à l'exception du pic à 365°C qui représente la somme des deux pics de décomposition de la cellulose (348°C) et du polyacrylamide (396°C).

* Cellulose greffée à 8 %

Nous allons retrouver les mêmes allures de courbes que pour le mélange physique.

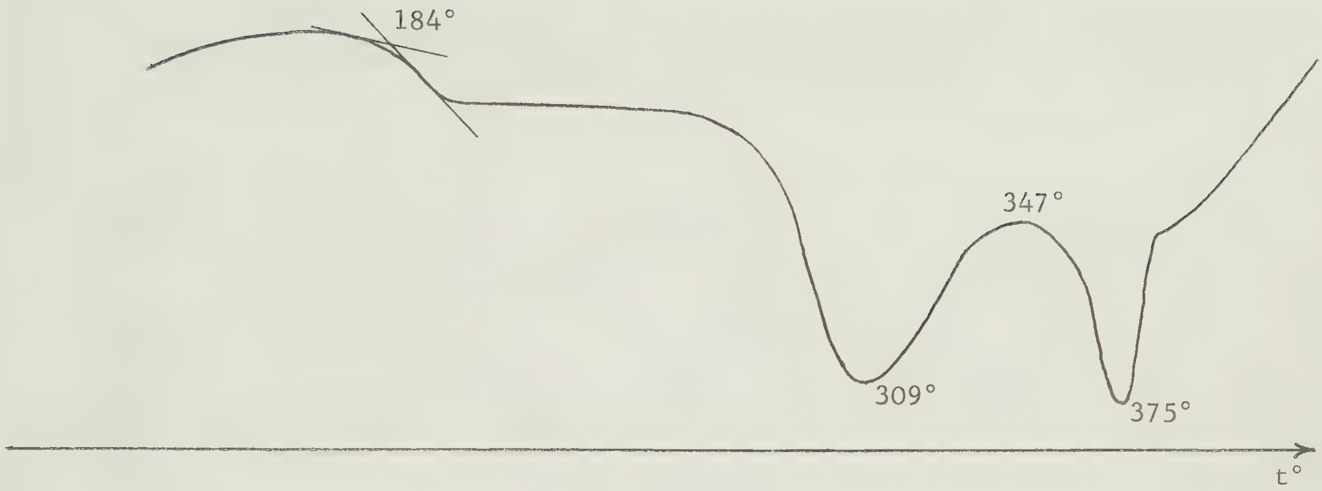



Fig. 42 - ATD d'une cellulose greffée à 8 %

* $T_g$ = 184°C

* 309° : réaction endothermique du polyacrylamide

* 375° : pic de décomposition de la cellulose et du polyacrylamide

Conclusion

Nous remarquons de légèrs écarts quant aux différentes températures de décomposition par rapport au mélange physique ; il est difficile d'attribuer ces différences au greffage.

6.3. Dilatométrie

Etant donné que les deux composés déjà étudiés (n°251 et 221) nous ont montré une nette différence de répartition de longueur des greffons pour un même taux de greffage, nous avons jugé utile d'étudier la dilatation de ces produits en fonction de la température.

La localisation bien différente que nous supposons doit en effet se répercuter sur ces propriétés.

La mesure consiste à étudier les déplacements d'une sonde en quartz posée sur l'échantillon (la sonde est lestée à 5 g).

L'échantillon 251 est très probablement greffé à l'extérieur de la fibre. Il donne en dilatométrie la courbe représentée sur la figure 43.

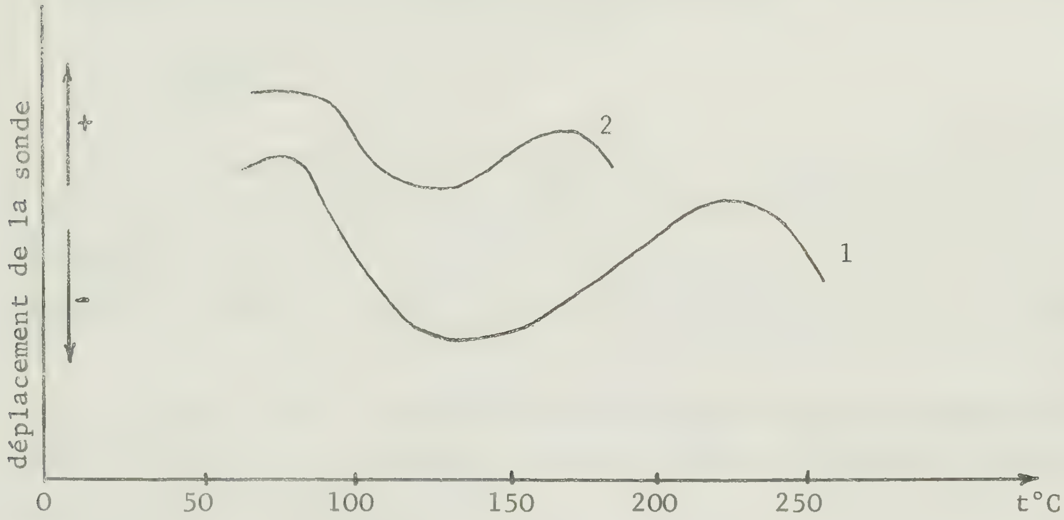
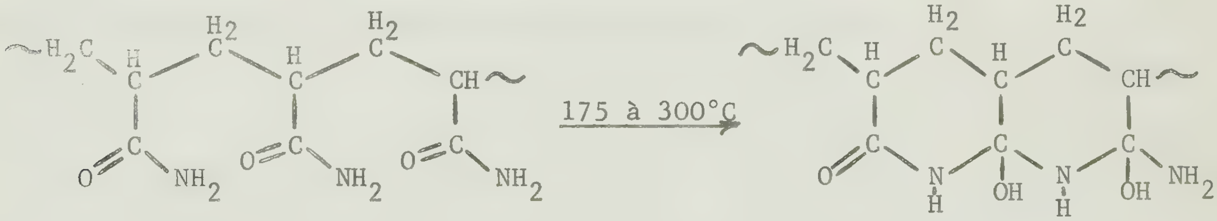



Fig. 43 - Dilatométrie
courbe 1 échantillon 251
courbe 2 échantillon 221

L'échantillon 221, probablement greffé à l'intérieur et à l'extérieur se dilate beaucoup plus tôt que l'échantillon 251 ; cette dilatation n'est pas due à une réticulation, car aucune perte de masse n'a pu être enregistrée à la thermobalance pour les températures inférieures à 250°. Il s'agit donc très probablement d'un réarrangement interne qui est plus sensible lorsque la cellulose est greffée à l'intérieur de la fibre. Nous pensons que cela est dû au repliement important qui ne peut que favoriser les réactions entre groupements voisins. La réaction envisagée est très probablement celle qui est citée par RAFIKOV et coll. (66) ; il s'agit de la formation d'un groupe imide selon :



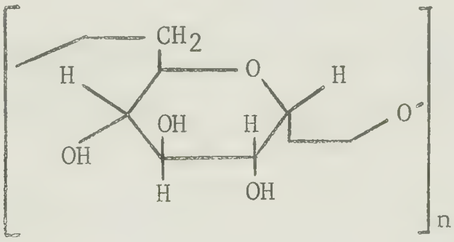

Réaction qui se fait sans perte de masse.

# 7. GREFFAGE DE DIFFERENTS TYPES DE COMPOSES POLYHYDROXYLES

## 7.1. Dextran

Nous avons pu voir (figure 19) que le greffage de composés ayant des formules chimiques semblables à celle de la cellulose, n'avait lieu que dans des milieux riches en eau. Il n'en reste pas moins que pour ces composés le greffage a lieu, en particulier pour les composés solubles.

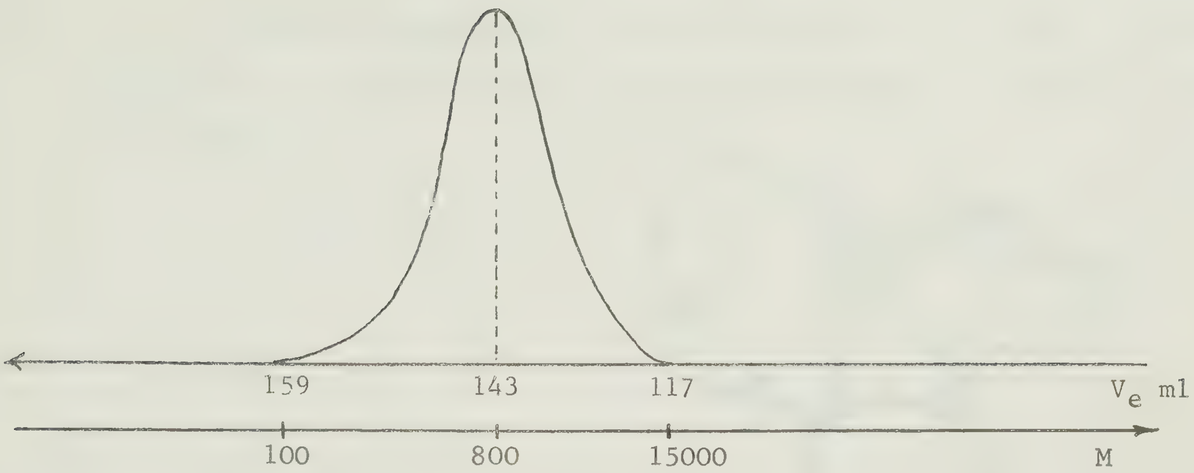
Dans l'eau, le greffage peut atteindre des rendements voisins de 80 % ; c'est le cas du dextran de masse moyenne en nombre 70 000 dont la formule chimique est la suivante :




L'étude de la longueur des chaînes greffées a été effectuée sur ce composé. Les résultats obtenus dépendent bien entendu des conditions opératoires.

Pour un pourcentage d'azote de 7,95 %, il y a environ 212 molécules d'acrylamide par macromolécule de dextran.

Une étude en chromatographie sur gel perméable permet d'obtenir la courbe de répartition du composé après hydrolyse (fig. 44)




Cette étude n'a pour but que de montrer que la longueur des chaînes greffées est faible ; il y a pourtant greffage, malgré le blocage de la fonction alcool primaire.

Cela confirme que l'existence de cette fonction n'est pas nécessaire pour qu'un greffage ait lieu.

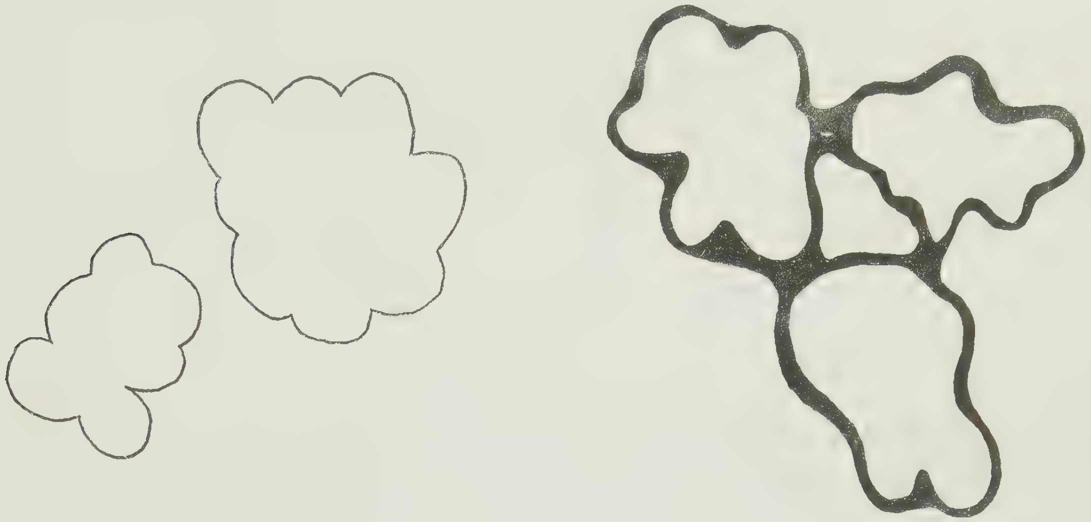
7.2. Amidon

Les rendements obtenus lors du greffage de l'amidon sont en général beaucoup plus faibles que pour les autres composés hydroxylés. Nous attribuons cette différence à la structure très particulière de l'amidon. (figure 19)

7.3. Viscose

Le greffage de la viscose donne des résultats comparables à ceux que l'on obtient pour la pâte à papier du point de vue des variations ; les rendements sont toujours nettement plus faibles que ceux que l'on obtient en général. Nous attribuons ces résultats à la structure macroscopique de la viscose, qui est très particulière. La forme cylindrique des fibres diminuant les possibilités d'accès du monomère à l'intérieur de la fibre ; phénomène dit "effet de peau" étudié entre autre par H. LAPIE On note en général que le greffage n'a lieu qu'à l'extérieur des fibres.

Les photographies réalisées sur des coupes de fibres de viscose traitées par un colorant sélectif du polyacrylamide ont en général l'aspect de la figure 45.

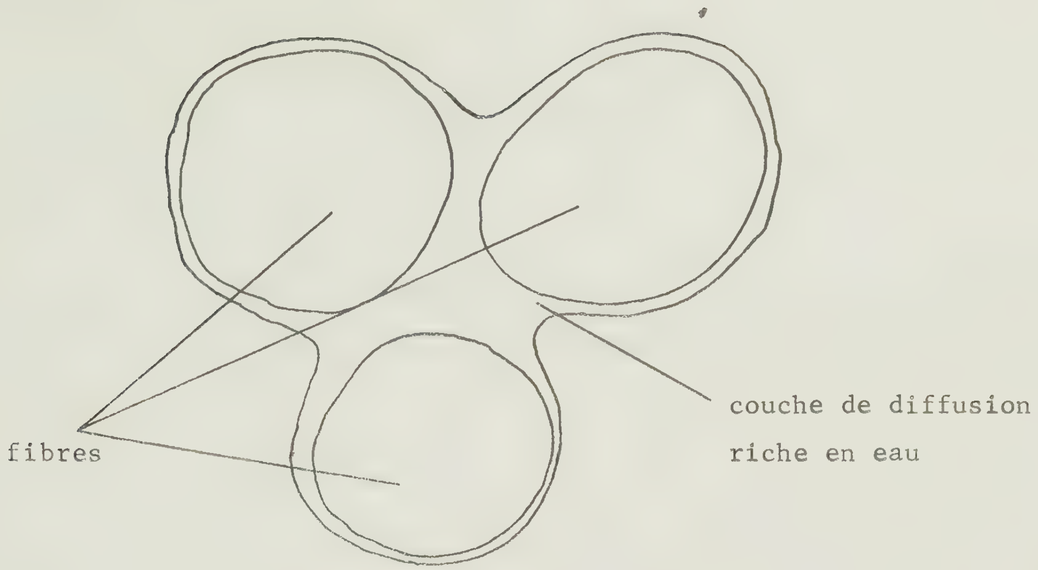


viscose témoin                                                    viscose greffée

Fig. 45 - Coloration d'une viscose greffée (17 %)

Ces coupes permettent de montrer l'existence d'un phénomène de cimentation (des fibres de viscose par le polyacrylamide) très certainement responsable des propriétés mécaniques très intéressantes des feuilles obtenues à partir de ces fibres.

Etant donné le caractère hydrophile des fibres cellulosiques, nous pensons qu'au niveau de la surface de la fibre s'établit rapidement un phénomène de diffusion d'eau, avec autour de la fibre une couche de diffusion riche en eau, où la polymérisation est possible. On peut représenter ceci par le schéma suivant :




Ce phénomène expliquerait pour quelles raisons des ponts polyacrylamide s'établissent facilement entre les deux faces les plus rapprochées de deux fibres voisines.

# PARTIE EXPERIMENTALE

# 1. PURIFICATION DES REACTIFS

## 1.1. Acrylamide

L'acrylamide de commerce est purifié par recristallisation dans le benzène. Le produit obtenu a une pureté de 99,9 % (microanalyse).

## 1.2. $Ce(NH_4)_2 (NO_3)_6$

Le nitrate d'ammonium et de cérium du commerce (PROLABO) a une pureté 99 %.

Le produit technique peut être purifié par lavage à l'acide acétique glacial et ensuite par lavage au chloroforme R.P.

## 1.3. Argon

Il est désoxygéné par passage dans une solution de Fieser, préparée à partir de 20 g d'hydroxyde de potassium, 100 $cm^3$ d'eau, 2 g de sel sodique de l'acide anthraquinone-2 sulfonique et de 15 g de $Na_2S_2O_4, 2\,H_2O$ (hydrosulfite de sodium). La décoloration de la solution indique l'épuisement de celle-ci.

## 1.4. Dosages d'azote

Les dosages d'azote par la méthode de semi-micro Kjeldahl sont effectués par dosage acide-base après une minéralisation qui peut s'effectuer de deux façons différentes selon le type de polymère.

1. Lorsqu'un composé du type polymère est difficile à minéraliser (par exemple, polyvinylpyridine, les quantités de catalyseur utilisées sont les suivantes :

pour doser 0,1 mg d'azote à partir d'un échantillon de 200 mg au maximum, il faut employer le mélange :

$K_2SO_4$ 1,10 g - borate de sodium 0,9 g - sélénium en poudre 10 mg

et ajouter 3,5 $cm^3$ d'un mélange acide sulfurique concentré - acide phosphorique concentré (pour 100 $cm^3$ de mélange, il faut 70 $cm^3$ d'acide sulfurique et 30 $cm^3$ d'acide phosphorique).

Le matra est alors placé dans un chauffe-ballon réglé au maximum de puissance pendant 1 heure. Le dosage est effectué directement dans le matra (un précipité éventuel dans ces conditions n'est pas gênant).

2. Pour des composés moins difficiles à minéraliser (polyacrylamide), les catalyseurs sont, pour un dosage de 4 à 5 mg d'azote et pour une prise d'essai pouvant aller jusqu'à 2 g :

$KHSO_4$ 3 g - $CuSO_4$ 1 g - $H_2SO_4$ concentré 25 $cm^3$ ;

le matra est chauffé pendant une heure.

## 2. PREPARATION DES MONOMERES

### 2.1. Préparation du N-méthyl acrylamide

On dissout 0,5 mole de N-méthylamine dans 200 $cm^3$ de benzène R.P. Le mélange est refroidi à 10°C par un bain de glace dans un réacteur d'un litre muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'un agitateur. Dans l'ampoule à brome on verse 0,5 mole de chlorure d'acryloyle (très lacrymogène) dissous dans 20 ml de benzène R.P.

Dans le réacteur on verse 1 mole de triéthylamine qui tient lieu de capteur du chlorure d'hydrogène dégagé. On ajoute ensuite goutte à goutte la solution benzénique de chlorure d'acryloyle.

Un précipité de chlorhydrate de triéthylamine apparaît au fur et à mesure de l'addition du chlorure d'acide. Lorsque l'addition est terminée on enlève le bain de glace et on chauffe l'ensemble à 60°C pendant 30 mn. Après filtration de la solution, l'ensemble est distillé sous vide de la trompe à eau.

Le N-méthylacrylamide est un liquide à la température ordinaire. Rendement = 45 %

$E_{(13\ mm)}$ = 62°C

Analyse % N = 16,5

## 2.2. Préparation du N,N-diméthylacrylamide

On utilise la même méthode de synthèse que pour le N-méthylacrylamide.

Le N,N-diméthylacrylamide est un liquide incolore.

Rendement = 40 %

$E_{(13\ mm)}$ = 43°C

Analyse % N = 14,0

## 2.3. Préparation du N-isopropyl acrylamide

On utilise la même méthode de synthèse que pour le N-méthylacrylamide.

Le N-isopropylacrylamide est un solide blanc.

F = 62°C

$E_{(15\ mm)}$ = 110-115°C

Analyse % N = 12,38

## 2.4. Préparation du N-tertiobutylacrylamide (64)

Dans un ballon de 500 ml muni d'une ampoule à brome et d'un agitateur, on verse 10,6 g (0,2 mole) d'acrylonitrile et 100 ml d'acide acétique. L'ensemble est refroidi dans un bain de glace à 10°C environ ; on ajoute alors 14,8 g (0,2 mole) de tertiobutanol puis on introduit, goutte à goutte à l'aide de l'ampoule à brome 20,2 g (0,2 mole) d'acide

sulfurique concentré. La température doit être maintenue inférieure à 40°C pendant 1 h. On hydrolyse le contenu du ballon en le versant sur 200 g de glace. Le produit précipite dans l'eau. (On peut éventuellement neutraliser la solution).

Le N-tertiobutylacrylamide est un solide blanc cristallisé sous forme d'aiguilles.

Rendement = 80 %

F = 126 - 128°C

Analyse % N = 11

## 3. CONDUITE TYPE D'UNE REACTION DE GREFFAGE DE PATE A PAPIER

Nous donnons ici la synthèse utilisée généralement pour la préparation d'un polymère greffé acrylamide.

La cellulose (pâte à papier) est dispersée dans un solvant (eau, alcool ou mélange), pendant un temps variable (en général 15 s. dans un mixer).

Le produit est ensuite filtré sur fritté n°1 et l'on calcule la quantité de solvant retenue dans le gâteau afin d'ajuster celle-ci à la valeur recherchée dans le milieu réactionnel. On place le gâteau dans le milieu réactionnel (eau, alcool ou mélange) et on agite lentement l'ensemble en faisant barboter l'argon désoxygéné (un réacteur à fond fritté n° 2 peut être spécialement prévu à cet effet). Cette opération peut durer de 15 à 60 mn. Si la cellulose doit rester un temps très court en contact avec le milieu réactionnel, le produit est filtré sous argon avant d'être placé dans celui-ci.

Au milieu réactionnel on ajoute la quantité requise de monomère, puis à l'aide de l'ampoule à brome on introduit l'amorceur en solution dans la quantité requise d'acide nitrique. La réaction est poursuivie pendant un temps déterminé et arrêtée par addition d'hydroquinone (qui décolore les ions cériques éventuellement en excès).

La suspension est filtrée sur fritté n°1 et plusieurs lavages sont entrepris avec des solvants différents (choisis en fonction du polymère greffé et du monomère).

Toutes les pâtes greffées sont séchées sous vide à 40°C.

# CONCLUSION

Cette étude nous a permis de nous rendre compte des vastes possibilités offertes par les matériaux cellulosiques greffés.

La mise au point bibliographique a montré (par le grand nombre d'études effectuées depuis quelques années) que ces produits suscitent un grand intérêt dans l'industrie papetière et textile.

La vitesse de réaction et les possibilités de recyclage des solvants sont favorables à l'industrialisation du procédé.

Les pâtes greffées peuvent être utilisées, soit seules, soit en mélange avec des pâtes non greffées afin de conférer aux feuilles des propriétés supplémentaires plus ou moins atténuées.

La complexité de l'étude du procédé de greffage nous a amené à utiliser une méthode statistique permettant une planification expérimentale statistique qui s'est avérée être très utile dans le dénombrement des paramètres importants de la réaction.

De grandes difficultés ont été rencontrées dans l'étude du matériau de base (la pâte à papier) vis à vis de la réaction de greffage. Ce travail a consisté à dégager les principales caractéristiques de ce type de réaction afin de pouvoir localiser le polymère à greffer.

Les produits obtenus ont des propriétés très intéressantes, et surtout, il est possible de moduler celles-ci en utilisant des polymères de propriétés physiques différentes. Ceci s'accorde très bien avec les demandes de plus en plus fréquentes de matériaux ayant un emploi très spécifique.

Des emplois très divers de ces composés peuvent être envisagés ; il s'agit non seulement d'améliorer les propriétés mécaniques du papier, mais également de permettre l'amélioration de procédés tels que la fabrication de non tissés, la fabrication de celluloses ayant des propriétés d'échange d'ions.

Ce sont, à notre avis, les applications industrielles qui ont le plus de chances d'aboutir dans un proche avenir.

A N N E X E (59, 61)

## 1. PROPRIETES DES PATES GREFFEES

Cette partie est une reproduction des différents essais mécanique qui ont été effectués sur des feuilles élaborées à partir de pâtes greffées Les tableaux ne sont donné qu'à titre indicatif.

### 1.1. Généralités

Dans tout ce qui suit, les conditions de greffage ont été en général les suivantes sauf indication contraire :

- Si/eau = 80/20
- (acide) = $3.10^{-3}$ mole/l
- (amorceur) = $2,5.10^{-3}$ mole/l
- (pâte) = 30 g/l
- (acrylamide) = 0,422 mole/l
- durée de réaction = 5 minutes
- arrêt de la réaction par hydroquinone.

Par ailleurs, on a véfifié que le milieu réactionnel (eau - solvan - monomère) n'altère en rien les propriétés intrinsèques de la pâte.

### 1.2. Influence du raffinage

Les premiers essais de raffinage d'une pâte greffée ont montré que des valeurs élevées du degré Schöpper étaient rapidement atteintes. Par rapport à un témoin, à durée égale de raffinage, le degré Schöpper est plus élevé pour la pâte greffée et les propriétés mécaniques sont nettement améliorées sauf pour la déchirure. Les feuilles ont été tirées à la formette Franck. Les pâtes de feuillus (greffées ou non greffées) ont ét raffinées au Jokro à une concentration de 4 %. (tableau 40)

Tableau 40

| Nature des pâtes | Témoin | Pâte greffée 3 % | Témoin | Pâte greffée 3 % | Pâte greffée 14 % | Témoin | Pâte greffée 3 % | Pâte greffée 14 % | Témoin | Pâte greffée 3 % | Pâte greffée 14 % | Témoin | Pâte greffée 14 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Durée de raffinage mn | 0 | 0 | 15 | 15 | 15 | 30 | 30 | 30 | 60 | 60 | 60 | 90 | 90 |
| Degré Schopper-Riegler | 21- | 17 | 22 | 38 | - | 35 | 68 | - | 62 | 83 | — | 76 | - |
| Grammage g/m² | 68 | | | | 68 | | | 66 | | | 68 | | 68 |
| Densité g/cm³ | 0,49 | 0,51 | 0,63 | 0,65 | 0,69 | 0,71 | 0,73 | 0,78 | 0,79 | 0,87 | 0,91 | - | 1,00 |
| Longueur de rupture m | 1200 | 2800 | 3700 | 5700 | 7500 | 4300 | 6100 | 7500 | 5400 | 7200 | 8300 | 6000 | 8500 |
| Variation % | - | + 133 | - | + 54 | + 103 | - | + 42 | + 74 | - | + 33 | + 54 | - | + 42 |
| Allongement | 1,0 | 2,4 | 2,7 | 4,5 | 4,5 | 3,3 | 4,5 | 4,4 | 4,2 | 4,6 | 4,1 | 4,1 | 4,8 |
| Indice d'éclatement | 3 | 21 | 21 | 43 | 51 | 28 | 42 | 47 | 33 | 44 | 53 | 34 | 52 |
| Variation % | - | + 600 | - | + 105 | + 143 | - | + 50 | + 68 | - | + 33 | + 61 | - | + 53 |
| Indice de déchirement | 30 | 80 | 80 | 69 | 50 | 85 | 59 | 33 | 70 | 42 | 31 | 40 | 25 |
| Variation % | - | + 167 | - | - 14 | - 38 | - | - 31 | - 61 | - | - 40 | - 56 | - | - 38 |
| Indice $\sqrt{E.D}$ | 10 | 13 | 40 | 55 | 50 | 49 | 50 | 39 | 47 | 43 | 41 | 37 | 38 |
| Nombre de double-plis | 0 | 7 | 7 | 200 | 500 | 20 | 250 | 220 | 60 | 400 | 530 | 120 | 370 |

## 2. PROPRIETES DES PATES GREFFEES

Pâtes de feuillus greffées dans le mélange t But OH/eau

On a essayé d'examiner d'une façon approfondie les propriétés des pâtes de feuillus kraft blanchis (Cellulose d'Aquitaine) greffées à des taux inférieurs à 10 %.

Pour cela, on a diminué la concentration initiale en monomère et choisi un temps de réaction égal à 10 mn.

Chaque opération a porté sur 100 g de pâte. Les autres conditions expérimentales restent inchangées.

Deux séries d'essais ont été effectuées :

- série D : taux de greffage G = 6,5 % - (acrylamide) = 0,210 mole/l
- série G : taux de greffage G = 3 % - (acrylamide) = 0,1 mole/l.

Suivant le taux de greffage, la pâte greffée a été raffinée suivan des durées choisies de façon à aboutir à des degrés Schopper-Riegler comparables. Les pâtes ont été raffinées au Jokro et les feuilles tirées à la formette Franck.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 41.

Les comparaisons peuvent se faire pour des degrés Schopper-Riegler voisins ou des temps de raffinage égaux.

D'une façon globale, on retrouve encore :

- que les propriétés mécaniques sauf la déchirure sont améliorées,
- que, à temps de raffinage égal, le degré Schopper-Riegler de la pâte est d'autant plus élevé que le taux de greffage est important.

tableau 41

| Références des essais | | Témoins | | | | % G = 6,5 | | | | % G = 3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Durée de raffinage | mn | 0 | 25 | 37 | 52 | 0 | 15 | 25 | 37 | 21 | 25 | 37 |
| Degré Schopper-Riegler | | - | 29 | 48 | 60 | 17 | 43 | 62 | 69 | 41 | 56 | 67 |
| Poids au $m^2$ | $g/m^2$ | 71,9 | 65,3 | 66,9 | 66,9 | 62,8 | 67,7 | 67,5 | 68,7 | 71,3 | 67,3 | 64,7 |
| Humidité | % | 8,4 | 8,7 | 8,8 | 8,9 | 8,5 | 8,8 | 9 | 9,1 | 8,6 | 8,6 | 8,7 |
| Masse volumique | $g/cm^3$ | 0,49 | 0,64 | 0,70 | 0,75 | 0,50 | 0,66 | 0,72 | 0,79 | 0,69 | 0,69 | 0,73 |
| Longueur de rupture | m | 1250 | 3900 | 4500 | 4800 | 1800 | 5700 | 6200 | 7000 | 5200 | 5600 | 5900 |
| Allongement à la rupture | % | 1,27 | 2,67 | 3,1 | 3,6 | 1,55 | 3,35 | 3,33 | 4,13 | 3 | 3,4 | 3,5 |
| Indice d'éclatement | | 6,1 | 22,2 | 26,4 | 28 | 10,7 | 36,6 | 42,5 | 47,6 | 33,7 | 36,3 | 40,3 |
| Nombre de double-plis | | 0 | 7 | 10 | 15 | 1 | 23 | 52 | 74 | 15 | 20 | 35 |
| Indice de déchirement | | 32,2 | 71,4 | 59 | 53,5 | 64,3 | 64,4 | 52,3 | 42,6 | 63,1 | 58,8 | 53,9 |

# BIBLIOGRAPHIE


(1) ARTHUR J.C. Jr. Adv. Macromol. Chem. Vol 2-1 1970.

(2) ARTHUR J.C. Jr. U.S. 3 443 879 (1969)

(3) ARTHUR J.C. Jr., HINOJOSA O., BAINS M.S. J. Appl. Polym. Sci. 12, 1411 (1968)

(4) IMMERGUT E.M., Encyclopedia of Polymer Science and Technology (Interscience) 3, 242 (1964)

(5) ARTHUR J.C. Jr., DEMINT R.J. Text. Res. J. 30 505 (1960)

(6) GAGNAIRE D., BERNARD O.R., VINCENDON M., Chim. Biochim. Lignine, Cellulose, Hemicelluloses, Actes, Symp. international, Grenoble, France 359 (1964)

(7) GEACINTOV N., STANNETT V.T., ABRAHAMSON E.W., HERMANS J.J., Proc. Cellulose Conf., 2 nd, Syracuse, 142 (1959)

(8) SIMIONESCU C., FELDMAN D., MRIMOROV-CIUBOTARIU M., Celuloza Hîrt (Bucharest) 14, 358 (1965)

(9) USMANOV Kh. U., AIKHODZHAEV B.I., ASISOV U., Tr. Tashkentsh. Konf. po Micromu Ispol'z At. Energii, Akad. Nauk Uz SSR 1, 295 (1961)

(10) BLOUIN F.A., ARTHUR J.C. Jr., ORR R.S., OTT V.J., Text. Res. J. 31, 597 (1961)

(11) USMANOV K.U.,AIKHODZHAEV B.I., AZIZOV U.O. Vysokomol. Soedin. 1, 1570 (1959)

(12) LEWIS F., MATHESON H. J. Amer. Chem. Soc. 71, 747 (1949)

(13) MELVILLE H., VALENTINE L. Trans. Faraday Soc. 46, 210 (1950)

(14) GEACINTOV N., STANNETT V.V., ABRAHAMSON E.W. Makromol. Chem. 36, 52 (1959)

(15) HANFORD W.E., ROLAND J.R. U.S. 2 542 771 (Zofeb 1951)

(16) HAGEMEYER H.J., OGLESBY E.L. U.S. 2 865 872 (23 déc. 1958)

(17) CHAUDHURI D.K.R., HERMANS J.J. J. Polym. Sci., 48, 159 (1960)

(18) SEARLES S., LUTZ E.F., J. Am. Chem. Soc., 80, 3168 (1958)

(19) KOLTHOFF I.M., MILLER I.K. J. Am. Chem. Soc. 74 4419 (1952)

(20) MARIE C., BUNEL L.J. Bull Soc. Chim. (3) 29 930 (1903)

(21) HABER F., WEISS J. Proc. Roy Soc. (London) A147, 332 (1934)

(22) KOBAYASHI I., J. Poly. Sci., 51, 359 (1961)

(23) GLEASON E., STANNETT V.V., J. Poly. Sci., 44, 183 (1960)

(24) MAYEN D., MÜNZEL F., KRASSIG H. Inrescor, Schwerzenbach, Switzerland

(25) RICHARDS G.N. J. Appl. Poly. Sci., 5, 553 (1951)

(26) ROGOVIN Z.A., T'UNG SUN A., VIRNIK A.D., KHVOSTENKO N.M. Vysokomol. Soedin 4, 571 (1962)

(27) GOODMAN M., HOROWITZ C. I.U.P.A.C., Montreal (1961)

(28) HARDWICK T.J., ROBERTSON E., Can. J. Chem. 29, 818 (1951)

(29) MOORE R.L., ANDERSON R.C. J. Am. Chem. Sco. 67, 167 (1945)

(30) MOORE R.L., ANDERSON R.C. J. Am. Chem. Sco. 66, 1476 (1944)

(31) IWAKURA Y., KUROSAKI T., IMAI Y., J. of Polym. Sci., Part A, 3, 1185 (1965)

(32) HINTZ H., JOHNSON D., J. of Org. Chem., 32, 556 (1967)

(33) MINO G., KAIZERMANN S., RASMUSSEN E. J. Polym. Sci., Part A, 3, 1185 (1965)

(34) MINO G., KAIZERMANN S., J. of Polym. Sci., 31, 242 (1958)

(35) MINO G., KAIZERMANN S., RASMUSSEN E. J. of Polym. Sci. 38, 133 (1959)

(36) KUKAMI A.Y., MEHTA P.C., J. Polym. Sci. B, 5, 209 (1967)

(37) OGIWARA Y., OGIWARA Y., KUBOTA H. J. Polym. Sci., A1, 6, 1489 (1968)

(38) OGIWARA Y., OGIWARA Y., KUBOTA H. J. Polym. Sci., A1, 6, 801 (1968)

(39) SCHWAB E., STANNETT V., HERMANS J.J. Tappi, 44, 251 (1961)

(40) SCHWAB E., STANNETT V., RAKOWITZ D.H., MAGRANE J.K., Tappi, 45, 390 (1962)

(41) TAKAHASHI T., HORI Y. SATO I. J. Polym. Sci., A1, 6, 2091 (1968)

(42) HORI Y., SATO I., Kobunshi Kagaku 23 (258), 716 (1966)

(43) DIMOV K., LAZAROVA R. Faser Forsch, Textil tech. 19, 68 (1968)

(44) IDE F. J. Chem. Soc. Japan 65, 82 (1962)

(45) REYES Z., RUSSEL C.R., U.S. Patend 3 518 176 (1970)

(46) BURR R.C., FANTA G.F., RUSSEL C.R., RIST C.E., J. Macro. Sci., 2A, 93 (1968)

(47) FANTA G.F., BURR R.C., RUSSEL C.R., RIST C.E., J. Polym. Sci. A1, 7, 1675 (1969)

(48) WATTIEZ D. Brevet ITF déposé le 25 novembre 1970

(49) NEIMO L., SIHTOLA H., Papper och Trä 47, n°6, p.369 ; p.374 (1965)

(50) CHEH-JEN SU, GOLDSTEIN I.S., Tappi 55, 9, 1318 (1972)

(51) SIMIONESCU C., OPREA S., Cell Chem. Techn., 4, 471 (1970)

(52) HERMANS J.J., Tappi 44, 251 (1961)

(53) RICHARDS G.N., WHITE E.F.T., J. Polym. Sci., C 4, 1251 (1964)

(54) OGIWARA Y., KUBOTA H., MURAYANA H., SAKAMOTO A., Tappi 53, 1685 (1970)

(55) GEACINTOV N. - Thèse - State Univ. Coll of Forestry, Syracuse, N.Y. (1961)

(56) GULINA A.A., LIVSHITS R.M., ROGOVIN Z.A. Vysokomol Soyed. 7 : 1529 (1965)

(57) KURLYANKINA V., MOLOTKOV V., KOZMINA O., KHRIPUNOV A., SHTENNIKOVA I., Eur. Polym. Journ. Supplement (1969)

(58) EASTMAN KODAK COMPANY - Brevet 23 oct. 1970 F. 70 38279

(59) QUERE J., PHILLIPS R., BRUN J., GUIROY G. Document CTP 511 septembre 1972

(60) CHAMPETIER G. Société de Chimie Industrielle - Journées celluloses cotonnières et papetières ROUEN 15 mai 1973

(61) DOCUMENT CTP 544

(62) SCHWOB Y., Thèse n°93 Toulouse 1950 B.F. 507.968 (1945)
C.R. Acad. Sc. 256, 3459 (1963)

(63) KUZNETSOV V.V., MALYNSOV V.A., Khim. Prom. 345 (1932)
622 (1963)

(64) RITTER J., MINIERI P. J. Am. Chem. Soc. 71 4130 (1958)

(65) CHAMPENOIS M. Thèse de Docteur Ingénieur (en préparation)

(66) RAFIKOV S.R., CHELNOKOVA G.N., ZHURAVLEVA I.V., Vysokomol. Soedin Khim Ivoista i modifikatsiya siya Polimerov, Sb. Statei 137 (1964)